

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-254092

(43)Date of publication of application : 25.09.1998

(51)Int.Cl.

G03C 3/00

G03C 3/00

G03C 3/00

B29C 45/00

C08L101/00

(21)Application number : 09-056330

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 11.03.1997

(72)Inventor : AKAO MUTSUO

(54) EXTRUSION MOLDING PRODUCT FOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the extrusion molding product for the photographic sensitive material superior in the external appearance high in commercial value, high in heat resistance, small in dimensional change, improved in flame retarding and light-shielding actions, and not adversely affecting photographic performances by using a thermoplastic resin composition composed essentially of this resin and a specified light shielding powder and a specified fibrous filler for the extrusion molding.

SOLUTION: The extrusion molding is carried out by using the composition comprising 100 pts.wt. of the thermoplastic resin and 0.1-40 pts.wt. of the light shielding powder having an aspect ratio of ≤ 3 , and 1-50 pts.wt. of the fibrous filler having an aspect ratio of ≥ 5 . It is preferred to use the thermoplastic resin for this extrusion molding composition and to knead it together with the light-shielding powder and the fibrous filler for applying light shielding performance to the thermoplastic resin, and when needed, the composition may contain a lubricant and an antistatic agent and the like alone or in combination of 2 or more.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The injection-molded product for photosensitive material characterized by the aspect ratio of a particle carrying out injection molding of the three or less powdered protection-from-light nature matter to the thermoplastics 100 weight section using the thermoplastics constituent with which 0.1 – 40 weight section and the aspect ratio of a particle use five or more fibrous fillers 1 – 50 weight sections as an indispensable component.

[Claim 2] Said thermoplastics constituent is an injection-molded product for photosensitive material according to claim 1 characterized by containing the pigment-content powder matter.

[Claim 3] Said thermoplastics constituent is an injection-molded product for photosensitive material according to claim 1 characterized by containing thermoplastic elastomer.

[Claim 4] There is no claim 1 characterized by containing at least one or more kinds of compatibilizers, and said thermoplastics constituent is the injection-molded product for photosensitive material of a publication 3 either.

[Claim 5] There is no claim 1 characterized by containing the thermoplastics which carried out polymerization manufacture using at least one or more kinds of single site catalysts, and said thermoplastics constituent is the injection-molded product for photosensitive material of a publication 4 either.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the injection-molded product for photosensitive material excellent in physical reinforcement and the dispersibility of a pigment in more detail about the optimal injection-molded product for photosensitive material for using for photosensitive material.

[0002]

[Description of the Prior Art] For example, twist a photographic film around a spool to a tip, and contain in the cartridge body made of resin, a U.S. Pat. No. 5317355 specification is made to rotate a spool after loading a camera etc. with this, and the photograph film cartridge made of resin used for the Advanced Photo System (APS is called henceforth) which is an advanced photo system which let out the photographic film from opening prepared in the cartridge body is indicated.

[0003] Moreover, for example, an unexposed photographic-film cartridge is contained to JP,5-2919,Y, it is equipped with an easy motion picture camera style, and the film unit with a lens which consists of a unit body formed with the polystyrene resin constituent containing carbon black and rubber is indicated.

[0004] Furthermore, the sheet photographic-film pack electrode holder with which it is equipped behind a camera where the sheet photographic-film pack which contains two or more sheet-like photographic films in the state of protection from light, and this sheet photographic-film pack are contained is indicated by JP,5-341378,A and JP,5-341379,A.

[0005] The resin constituent of protection-from-light nature is conventionally used as a cartridge body which was mentioned above, a unit body, a sheet photographic-film pack, and main configuration materials of a sheet photographic-film pack electrode holder. As such a resin constituent, polystyrene resin is common, for example. The dimensional stability of polystyrene resin of mold goods is good, and nonpoisonous, tasteless and no odor, and since it is cheap also in cost, it is made in large quantities.

[0006] However, for that it is easy to be charged, insufficiency [the weatherability and thermal resistance which tends to be invaded by some of oil and organic solvents], and disruptive strength-proof being inferior in usual gay polystyrene resin, etc. In the injection-molded product of the protection-from-light nature containing protection-from-light nature matter, such as carbon black made indispensable [full protection-from-light nature] as an injection-molded product for photosensitive material, although disruptive strength-proof is superior to gay polystyrene resin Some of oil and organic solvents are easy to be invaded, and the rubber content polystyrene resin (generally called high-impact-polystyrene resin) which carried out the graft copolymerization of the synthetic rubber, such as butadiene rubber with inadequate thermal resistance, to the styrene monomer is used.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the conventional resin material which constitutes a cartridge body which was mentioned above, a unit body, a sheet photographic-film pack, a photographic-film pack electrode holder, etc. has the thermal resistance needed as an injection-molding resin material for photosensitive material, physical reinforcement (especially impact strength), and the problem that rigidity is insufficient.

[0008] Especially with the sensitive-material package object using the injection-molded product for these photosensitive material used on the intense outdoors of a temperature change etc. in many cases, deformation of an injection-molded product and a dimensional change became large, and the problem of poor feed of sensitive material, such as optical fogging and a photographic film, often occurred. Moreover, when the external environment became below the freezing point in winter etc., degradation of impact strength became large and mold goods had been dropped accidentally, there was also a problem that a lifting, optical fogging, and poor feed of a photographic film generated breakage and deformation easily. The above-mentioned

problem needed to be solved in the photograph film cartridge made of resin and a film unit with a lens with many opportunities used especially on the outdoors in the world.

[0009] Moreover, since the dispersibility of the protection-from-light nature matter is not good, in order to maintain protection-from-light nature, it is necessary to make [many] the addition of the protection-from-light nature matter, consequently the problem that the physical reinforcement of mold goods falls is also produced. The problem that generating of BUTSU or a weld line increases, or hygroscopicity becomes large and shaping failures, such as a silver line and a short shot, occur more often further again has arisen.

[0010] This invention is made in consideration of the trouble of the above-mentioned conventional technique, it can be excellent in the outstanding high appearance of commodity value, and thermal resistance, and its dimensional change can improve fire retardancy few, can secure protection-from-light nature completely, and aims at offering the injection-molded product for photosensitive material which does not have bad influences (generating of fogging, the abnormalities in sensibility, the abnormalities in gradation, the abnormalities in coloring, concentration nonuniformity, etc.) on the photograph nature of a photographic film.

[0011]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, in the injection-molded product for photosensitive material of this invention, the aspect ratio of a particle carries out injection molding of the three or less powdered protection-from-light nature matter to the thermoplastics 100 weight section using the thermoplastics constituent with which 0.1 – 40 weight section and the aspect ratio of a particle use five or more fibrous fillers 1 – 50 weight sections as an indispensable component.

[0012] In claim 2, the pigment-content powder matter is contained in said thermoplastics constituent. In claim 3, thermoplastic elastomer is contained in said thermoplastics constituent. In claim 4, at least one or more kinds of compatibilizers are contained in said thermoplastics constituent. In claim 5, the thermoplastics which used at least one or more kinds of single site catalysts for said thermoplastics constituent, and carried out polymerization manufacture is contained.

[0013]

[Embodiment of the Invention] The resin ingredient which is the configuration material of the injection-molded product for photosensitive material of this invention is explained first. As for the resin ingredient which constitutes the injection-molded product for photosensitive material, it is desirable to use thermoplastics, and it is desirable to use the thermoplastics constituent which kneaded the protection-from-light nature matter for giving protection-from-light nature to this thermoplastics and a fibrous filler. Moreover, it chooses, and it may be independent, or two or more kinds may be used together, and you may make it contain according to the photosensitive material which applies the class which does not have various kinds of additives, such as lubricant, an antistatic agent, a drip-proof agent, a flame retarder, an ultraviolet ray absorbent, a metal degradation inhibitor, a compatibilizer, thermoplastic elastomer, inorganic or an organic pigment, processing aid, an antioxidant, an aromatic, a drying agent, a desiccant, a chelating agent, a nucleating additive and a plasticizer, on resin, and do have a bad influence on the photograph nature of photosensitive material, and an addition if needed

[0014] As thermoplastics used for the resin ingredient of the injection-molded product for photosensitive material As a desirable thing, especially Various kinds of polyethylene resin which carried out polymerization manufacture by the well-known approach conventionally, polypropylene resin, styrene resin, ABS plastics, acrylonitrile-styrene resin, AAS (ASA) resin, AES resin (weatherability, shock-proof resin) syndiotactic polystyrene resin, A single site catalyst The various polyethylene resin which used and carried out polymerization manufacture, polyolefine system thermoplastic elastomer and the polypropylene resin which carried out polymerization manufacture using the single site catalyst, the gay polyethylene resin of various consistencies, ethylene and alpha olefine copolymer resin of various consistencies, Polystyrene system resin etc. is mentioned.

[0015] As other thermoplastics, vinyl chloride resin, polyvinyl alcohol resin, acrylic resin, vinylidene chloride resin, fibrin derivative resin, thermoplastic polyurethane, polyvinyl butyral resin, Polly 4-methyl pentene -1 resin, polybutene -1 resin, etc. are mentioned.

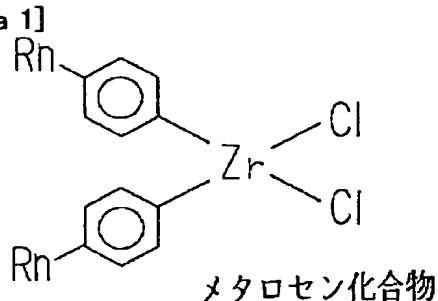
[0016] By the way, the "multi-site catalyst" with the uneven property of the conventional active spot means a catalyst with the different uniform active spot, and the single site catalyst mentioned above means the optimal catalyst for manufacturing the thermoplastics of abbreviation same molecular weight (molecular weight distribution and presentation distribution are narrow). if it manufactures using the "single site catalyst" of this invention especially in the case of the copolymer resin — high — since it is an activity catalyst, there is little amount used, consequently the catalyst residue in resin decreases, there are few bad influences to the photograph nature of photosensitive material, a comonomer is equally inserted in every molecule component, and it becomes small (narrow) thermoplastics of a molecular weight distribution and presentation

distribution, and becomes the thing excellent in blocking tightness with physical large reinforcement.

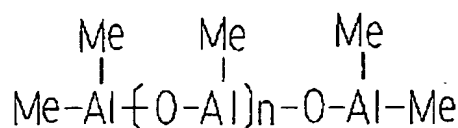
[0017] the typical thing of a single site catalyst — 1980 — Germany Professor Kaminsky of a Hamburg university — high — it is the catalyst discovered as an activity polyethylene resin polymerization catalyst, and as shown in ** 1, it is the catalyst system which consists of the metallocene compound represented by 2 chlorination zirconocene and the co-catalyst represented by methyl aluminoxane, and generally to an organic solvent, it is meltable, and is a catalyst with the catalytic activity point of a single kind.

[0018]

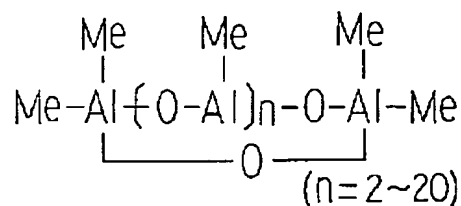
[Formula 1]



+



または



メチルアルミノキサン

[0019] In this invention, when it contains 50% of the weight or more in a thermoplastics constituent From the influence to polymerization manufacture fitness, cost, injection-molding nature, dimensional accuracy, physical reinforcement, and the photograph nature of photosensitive material molecular weight distribution — 1.1-30 — desirable — 1.2-20 — more — desirable — 1.3-15, if the polymerization of 1.4-10, and the thermoplastics that is 1.5-5 most preferably is especially carried out using the single site catalyst which can be manufactured cheaply preferably It is not limited to ** 1.

[0020] For example, without the single site catalyst developed various kinds of single site catalysts which are well-known by current, and from now on also having a bad influence on the photograph nature of photosensitive material, if polymerization manufacture of the thermoplastics which can secure a property required as an injection-molded product for photosensitive material is possible, an usable thing cannot be overemphasized.

[0021] It is indicated by JP,58-19309,A, JP,59-95299,A, JP,60-35006,A, JP,60-35007,A, JP,60-35008,A, etc. as an example of representation. Although injection-molding nature and a resin fluidity will become very good if polymerization manufacture is difficult in molecular weight distribution being less than 1.1 and 20 is exceeded, if contained 50% of the weight or more, dimensional accuracy and physical reinforcement will fall, and the merit using an expensive catalyst is lost.

[0022] Although desirable typical contents are especially indicated below by this invention, it cannot be overemphasized that this invention is not limited to these. As a metal metallocene system transition-metals compound which constitutes a desirable single site catalyst To a zirconium, a hafnium, titanium, and vanadium, a cyclo pen TAJIENIRU radical, [whether the Inn Dell radical, a tetrahydro INDERU radical, full ONIRU

radicals, and these substituents have joined 1-2 times together and] Or that over which two of radicals of these constructed the bridge by covalent bond has joined together. What otherwise has ligands, such as a hydrogen atom, an oxygen atom, a halogen atom, an alkyl group, an aralkyl radical, an alkoxy group, a cycloalkyl radical, an aryl group, a carbonyl group, a silyl radical, a Lewis base, a substituent containing a silicon atom, and unsaturated hydrocarbon, is mentioned.

[0023] now, the high-density-polyethylene resin with which it was cheap as an especially desirable thing in the thermoplastics mentioned above, and physical reinforcement was large, rigidity, thermal resistance, and abrasion resistance were excellent, photograph nature was good with resin and injection-molding nature was also excellent — weight average molecular weight — 20000-800000 — desirable — 50000-600000 — more — desirable — 80000-500000 — especially — desirable — 100000-400000 — it is 120000-300000 most preferably. Moreover, consistencies are 0.941 g/cm³. They are 0.946 g/cm³ preferably above. They are 0.950 g/cm³ more preferably above. They are 0.956 g/cm³ especially preferably above. They are three or more 0.960 g/cm³ most preferably above. If weight average molecular weight becomes insufficient [less than 20000 / the abrasion resistance of the moldings obtained] and weight average molecular weight exceeds 800000, since polymerization manufacture and injection molding become difficult, it is expensive or a good appearance is hard to be acquired, it is not desirable. The weight average molecular weight in this invention is the value of the polystyrene conversion for which it asked with the gel bar MIESHON chromatography using the inspection line of standard polystyrene.

[0024] Copolymerization of the acrylate, such as cycloolefins, such as dienes, such as alpha olefins, such as other monomers, for example, a propylene, butene-1, a pentene, 4-methyl pentene -1, a hexene, octene, and decene, a butadiene, and an isoprene, cyclopentene, a cyclohexene, and a cyclopentadiene, methyl acrylate, ethyl acrylate, and butyl acrylate, may be carried out within limits to which the high-density-polyethylene resin used for this invention does not spoil the engine performance. These monomer contents are 0 - 0.3 % of the weight most preferably zero to 1% of the weight especially preferably zero to 5% of the weight more preferably zero to 10% of the weight zero to 20% of the weight. When 20 % of the weight is exceeded, they are rigid large 0.941 g/cm³. Polymerization manufacture of resin with the above high consistency is difficult. Furthermore, generating of shaping failures, such as a remaining gate and *****, increases, a molding cycle also becomes long and it becomes difficult to put it in practical use.

[0025] Though it is general-purpose resin as well as the high-density-polyethylene resin mentioned above, physical reinforcement is large, and as for the polypropylene with which rigidity, thermal resistance, and abrasion resistance were excellent, photograph nature was good with polypropylene and injection-molding nature was also excellent in it, it is desirable that the isotactic pen DAT molar fraction of a propylene homopolymer part is high in order to raise the rigidity of the whole resin constituent, and thermal resistance. It is good that it is 0.950 especially or more.

[0026] By the way, this isotactic pen DAT molar fraction is a molar fraction of the propylene monomeric unit which exists at the core of the chain which carried out meso association continuously by A.Zambelli and others, five isotactic chains, i.e., the propylene monomeric unit, in a pen DAT unit in Macromolecules and the approach announced by 6,925 (1973), i.e., the crystalline polypropylene chain measured using C-NMR.

However, it is about attribution of an NMR absorption peak. It is based on Macromolecules and 8,687 (1975).

[0027] And it is desirable to carry out 5-40 weight section addition of the talc to the thermoplastics 100 weight section for the purpose of rigidity or heat-resistant improvement. When the addition of talc is under 5 weight sections, it is not deficiently [in the rigidity by adding talc, and the heat-resistant improvement effectiveness] desirable. Moreover, shock resistance falls and is not desirable when the addition of talc exceeds 40 weight sections. Moreover, although dry classification of the talc used for this invention is carried out, it is manufactured after dry grinding and mean particle diameter is a thing 5.0 micrometers or less, 0.5-micrometer or more 3.0 or less thing is good preferably. Shock resistance falls and is not desirable when mean particle diameter exceeds 5.0 micrometers.

[0028] Besides what was mentioned above, especially desirable thermoplastics excels [this invention] in various kinds of properties (physical reinforcement, rigidity, thermal resistance, abrasion resistance, etc.), and to especially the bottom of an elevated temperature, if it is stable thermoplastics, what kind of thing may be used and it will not be limited. For example, polyethylene terephthalate (PET), polyethylenenaphthalate (PEN), Aromatic series dicarboxylic acid and diols, such as polybutylene naphthalate (PBN), Or polyamide system resin, such as the aromatic polyester resin which consists of hydroxy acid etc., nylon 6, Nylon 66, Nylon 610, Nylon 12, and Nylon 46, The olefin system resin which uses ethylene, a propylene, a butene, etc. as a principal component, A gay polystyrene and styrene-butadiene copolymer, a polystyrene-acrylonitrile copolymer, Styrene resin, such as ABS, polycarbonate resin, polyphenylene oxide resin, Poly alkyl acrylate resin, polyacetal resin, polysulphone resin, polyether sulphone resin, polyphenylene sulfide resin, polyetherimide

resin, polyether ketone resin, a fluoro resin, etc. can be mentioned. Moreover, the resin of two or more kinds of arbitration can also be mixed and used for these thermoplastics. The polymer alloy (Polymer alloy) which carried out melting kneading of two or more sorts of resin especially from compatibility is excellent in a physical property, and since an appearance is also good, in this invention, it is desirable.

[0029] Various kinds of properties (physical reinforcement, rigidity, thermal resistance, abrasion resistance, etc.) are excellent. Photograph nature is good and is not a thing with a limit especially as polycarbonate resin excellent in injection-molding nature, or PC resin which can be used in the mixture of polycarbonate resin (it is henceforth displayed as PC resin), and other thermoplastics. The resin which an aromatic series phenol system compound, a phosgene, or carbonic acid diester is made to react, and is manufactured can use well-known PC resin widely from the former. Moreover, PC resin which has branching can also be used for this invention.

[0030] Such PC resin compounded with a solvent method or scorification by using bisphenol A as the main raw material, for example if PC resin is carried out can be illustrated. Especially as molecular weight of PC resin which can be used in this invention, although not restricted, it is desirable that the viscosity average molecular weight measured in the methylene chloride solvent, for example, uses the thing of the range of 19000-30000.

[0031] In this invention, it can mix with one sort or two sorts or more of other resin, and PC resin can be used, even if independent. If it is PC resin and mixable resin as resin which can mix with this PC resin and can be used, there is especially no limit, for example, it can mention aromatic polyester system resin, polystyrene system resin, polyethylene system resin, a polypropylene resin, polyamide system resin, polyether system resin, polysulfone system resin, polyphenylene sulfide system resin, etc.

[0032] The aromatic series polycarbonate resin used as a component of the thermoplastics used for this invention is resin usually used as engineering plastics, and is aromatic series polycarbonate resin obtained by making a dihydric phenol and a carbonate precursor react.

[0033] As a typical thing of a dihydric phenol which was mentioned above for example, 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane (a common name —) Call it bisphenol A. A screw Methane, 1, and 1-screw (4-hydroxyphenyl) Ethane, 1, and 1-screw (4-hydroxyphenyl) Cyclohexane, 2, and 2-screw (4-hydroxyphenyl) Propane, 2, and 2-screw (4-hydroxy - 3, 5-dibromo phenyl) propane, 2, and 2-screw (4-hydroxy-3-methylphenyl) propane, the screw (4-hydroxyphenyl) ether, 4, (4-hydroxy - 3, 5-dimethylphenyl) 4-dihydroxydiphenyl, a screw (4-hydroxyphenyl) ape fight, a screw (4-hydroxyphenyl) sulfone, etc. are mentioned.

[0034] Also in various kinds of dihydric phenols which were mentioned above, it is a screw (4-hydroxyphenyl) alkane as an especially desirable thing, and especially 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane is desirable especially. As a carbonate precursor, carbonyl halide, carbonate ester, or halo formate is used, and, specifically, the dihaloformate of a phosgene, diphenyl carbonate, or a dihydric phenol etc. is mentioned.

[0035] In making various kinds of dihydric phenols and carbonate precursors which were mentioned above react, and manufacturing aromatic series polycarbonate resin, a dihydric phenol can use independence or two kinds or more, and can use a catalyst, a molecular weight modifier, an antioxidant, etc. if needed. Moreover, aromatic series polycarbonate resin may be branching polycarbonate resin which copolymerized the polyfunctional aromatic compound of three or more organic functions, or may be the mixture of two or more kinds of aromatic series polycarbonate resin.

[0036] the molecular weight of such aromatic series polycarbonate resin — viscosity average molecular weight (M) — 10000-50000 — desirable — 11000-40000 — more — desirable — 12000-30000 — it is 13000-25000 especially preferably. Even if viscosity average molecular weight (M) blends a specific inorganic bulking agent in less than 10000 aromatic series polycarbonate resin, a mechanical strength cannot fully be improved. Moreover, since viscosity average molecular weight (M) is inferior to the fluidity at the time of shaping in the aromatic series polycarbonate resin exceeding 50000, extrusion and shaping become difficult and good mold goods are hard to be obtained.

[0037] In addition, the formula showing the specific viscosity [η_{sp}] which asked for 0.7g of aromatic series polycarbonate resin from the solution which dissolved at 20 degrees C in 100ml of methylene chlorides several 1 is inserted and asked for the viscosity average molecular weight (M) said by this invention.

[0038]

[Equation 1] $\eta_{sp}/c = \eta_{sp} + 0.45\eta_{sp}^2 c$ — however — η_{sp} — limiting viscosity ($1.23 \times 10^{-4} M^{0.83}$)

M is viscosity average molecular weight $c = 0.7$ [0039]. As polyamide resin which is engineering plastics among the thermoplastics used for this invention, what is generally called Nylon can be used including semicrystallinity resin and amorphous nature resin. In addition, the polyamide resin obtained when polyamide resin carries out the condensation polymerization of the polyamide resin and the saturation dicarboxylic acid

of carbon numbers 4-12 which are obtained at the ring-opening-polymerization reaction of a lactam, and the diamine of carbon numbers 4-12 with an equimolecular amount is mentioned. these — superfluous — diamine or dicarboxylic acid — using — the end of polyamide resin — a carboxyl group — an amine radical — superfluous — becoming — you may make — moreover — the — it may be opposite.

[0040] Specifically, each resin, such as the poly caprolactam (6 nylon), polylaurinlactam (12 nylon), Polly 11-amino-undecanoic acid (11 nylon), screw (p-amino cyclohexyl) methane dodecanoamide, polyhexamethylene adipamide (6 and 6 nylon), polymetaxylylene adipamide (MXD-6 nylon), polyhexamethylene ASERAMIDO (6, 9 nylon), and polyhexamethylene dodecanoamide (6, 12 nylon), is mentioned.

[0041] Moreover, in this invention, you may be independent and two or more kinds of blend objects of the copolymer resin, and you may be a polymer alloy and they are not each homopolymerization resin which was mentioned above, two or more kinds of copolymer resin, or these things that are limited to these.

[0042] From now on, as trash and an antipollution measure, when the abandonment processability of an injection-molded product is taken into consideration, since the injection-molded product which carried out injection molding using the resin constituent which kneaded three ingredients, cheap 6-Nylon, poly caprolactone (12 Nay Tong) resin, and a polyethylene glycol, has the property decomposed by both light and the microorganism, it will be especially desirable. If light hits, it will be decomposed, a polyethylene glycol will become in pieces, and, as for this resin constituent, a residual part will be decomposed after that by the microorganism in soil.

[0043] It is resin which is used for this invention, which is most desirable one [excellent in various kinds of properties] of the engineering plastics and which is made to carry out the polycondensation reaction of aromatic series or aliphatic series diol, and aromatic series or an aliphatic series dibasic acid, and is obtained as aromatic polyester resin, and a well-known thing can be used widely conventionally.

[0044] As aromatic polyester resin which was mentioned above, each resin, such as polybutylene terephthalate, polyethylene terephthalate (PET), and polyethylenenaphthalate (PEN), can be mentioned, for example. What has the limiting viscosity at the time of measuring also in these with the partially aromatic solvent of phenol-tetrachloroethane mixed by the capacity factor 6 to 4 within the limits of 0.7-1.2 is suitable.

[0045] And as polystyrene system resin, the polystyrene resin for general, high-impact-polystyrene resin (it is also called synthetic-rubber graft polymerization polystyrene resin), styrene-acrylonitrile resin, styrene-acrylonitrile-butadiene resins, AES resin, styrene-methyl-methacrylate-acrylonitrile resin, acrylonitrile-acrylic rubber-styrene resin, the styrene-butadiene block copolymer resin, styrene maleic anhydride copolymer resin, etc. are mentioned, for example.

[0046] As polyethylene system resin, high density gay polyethylene resin (HDPE), low consistency gay polyethylene resin (LDPE), the ethylene-alpha olefin copolymer resin, ethylene-vinylacetate copolymer resin, ethylene propylene rubber resin, the ethylene-acrylic ester copolymer resin, ethylene-glycidyl (meta) acrylate resin, etc. can be mentioned, for example.

[0047] As a polypropylene resin, polypropylene resin, the propylene-alpha olefin copolymer resin, the propylene-vinyl acetate copolymer resin, the propylene-vinyl chloride copolymer resin, etc. can be mentioned, for example. Moreover, the resin obtained by carrying out cyclopolymerization of amino carboxylic-acid compound independence or the condensation polymerization object resin which consists of a dicarboxylic acid compound and a diamine compound, alpha-caprolactam, or the omega-caprolactam as polyamide system resin, for example can be mentioned.

[0048] As polyether system resin, polyphenylene ether (**) polymer resin, a polyether imide polymer, etc. can be mentioned, for example. As polysulfone acid system resin, polysulfone resin, polyether sulphone resin, etc. can be mentioned, for example.

[0049] Also in each thermoplastics which was mentioned above, aromatic polyester resin, high-impact-polystyrene resin (synthetic-rubber content polystyrene resin, such as butadiene rubber), and styrene-acrylonitrile-butadiene resins (it is henceforth displayed as ABS plastics) are especially suitable. mixing with PC resin and other thermoplastics — although it is not especially limited if it carries out comparatively, in the mixed resin of PC resin and other thermoplastics, PC resin is desirable 30% of the weight or more, and it is especially preferably desirable to mix these both so that it may become 70% of the weight or more most preferably 50% of the weight or more 40% of the weight or more.

[0050] it is rare by containing PC resin for dimensional accuracy, thermal resistance, rigidity, abrasion resistance, impact strength-proof, etc. to have a bad influence on the photograph nature of photosensitive material — it comes out, and since it can be made to improve, a camera, a mini-laboratory, other photographic films and the processor of printing paper, a sheet photographic-film pack electrode holder, etc. have the optimal weight as an injection-molded product for photosensitive material 100g or more.

[0051] As an example of representation of the homopolymer resin of the polyphenylene ether system resin which is used for this invention and which is one of the engineering plastics For example Pori The ether, Pori (2, the 6-dimethyl -1, 4-phenylene) The ether, the Pori (2, 6-diethyl -1, 4-phenylene) ether, the Pori (2-ethyl-6-n-propyl -1, 4-phenylene) ether, the Pori (2, 6-G n-propyl -1, 4-phenylene) ether, (2-methyl-6-ethyl -1, 4-phenylene) Pori (2-methyl-6-n-butyl -1, 4-phenylene) the ether, the Pori (2-ethyl-6-isopropyl -1, 4-phenylene) ether, the Pori (2-methyl-6-chloro ethyl -1, 4-phenylene) ether, and Pori (2-methyl-6-hydroxyethyl -1 —) Homopolymers, such as 4-phenylene ether and the Pori (2-ethyl-6-chloro ethyl -1, 4-phenylene) ether, can be mentioned.

[0052] As an example of representation of a polyphenylene ether copolymer, polyphenylene ether copolymer resin which makes polyphenylene ether structure a subject, such as copolymer resin with the copolymer resin of 2 and 6-dimethylphenol and a 2, 3, and 6-trimethyl phenol, the copolymer resin with o-cresol or 2 and 3, a 6-trimethyl phenol, and o-cresol, is included, for example.

[0053] Moreover, unless it is contrary to the technical problem of this invention, the polyphenylene ether system resin used for this invention does not interfere at all, even if that you may make it exist in polyphenylene ether resin contains as a substructure other phenylene ether units of various kinds of proposed from the former. Among these, although it is proposed that little coexistence may be carried out, it can mention as an example the 2-(dialkyl aminomethyl)-6-methyl phenylene ether unit indicated by Japanese Patent Application No. No. 12698 [63 to], and JP,63-301222,A, a 2-(N-alkyl-N-phenyl aminomethyl)-6-methyl phenylene ether unit, etc., for example.

[0054] Furthermore, for example, the polyphenylene ether resin which is illustrated by the publication of the 4th line - lower right **** of three lines etc. and which denaturalized with the compound with carbon-carbon duplex association is also included from under the publication to the - of 7th line 10th page left upper column of the 16th line of an upper twist except drawing of the 9th page right upper column of JP,2-276823,A, the publication to the 8th page left upper column of the 4th line of JP,63-108059,A - the left lower column of the 1st line, and the 2nd page left lower column of JP,59-59724,A.

[0055] In these polyphenylene ether resin, the polyphenylene ether resin which denaturalized with the compound with carbon-carbon duplex association is desirable. As a compound with such carbon-carbon duplex association, styrene, with an or more 9 carbon number [or less 22] alkyl, the alkenyl, an aralkyl, acrylic ester resin with a cycloalkyl radical, and methacrylic ester resin are desirable, for example.

[0056] As for the polyphenylene ether resin used for this invention, it is desirable that molecular weight is about 1000-100000 in number average molecular weight. Furthermore, it is the thing of about 6000 to 60000 range preferably. In addition, the number average molecular weight in this invention is the number average molecular weight of the polystyrene conversion for which it asked with gel permeation chromatography (it is henceforth displayed as GPC) using the calibration curve of standard polystyrene.

[0057] Next, the typical example of the protection-from-light nature matter for giving protection-from-light nature to the thermoplastics used for this invention is shown below.

1. Inorganic compound A. oxide; B. hydroxides, such as a silica, diatomaceous earth, an alumina, titanium oxide, ferrous oxide (iron black), a zinc oxide, magnesium oxide, antimony oxide, a barium ferrite, a strontium ferrite, beryllium oxide, a pumice, pumice balun, and an alumina fiber; C. carbonates, such as an aluminum hydroxide, a magnesium hydroxide, and basic magnesium carbonate; A calcium carbonate, a magnesium carbonate, a dolomite, dawsonite [0058], etc. D. (**) Sulfate; A calcium sulfate, a barium sulfate, an ammonium sulfate, E. silicates, such as calcium sulfite; Talc, clay, a mica, asbestos, A glass fiber, glass balun, a glass bead, a calcium silicate, a montmorillonite, F. carbon, such as a bentonite; Carbon black, graphite, a carbon fiber, G., such as a carbon hollow ball, others; Iron powder, copper powder, lead powder, aluminium powder, A molybdenum sulfide, PORON fiber, silicon carbide fiber, brass fiber, potassium titanate, titanite-acid lead zirconate, boric-acid zinc, metaboric acid barium, boric-acid calcium, the sodium borate, aluminum paste, talc [0059], etc. 2. Organic Compound Wood Flour (Pine, Oak, Saw Kudzu, Etc.), Husks Fiber, Cotton (Fir Almond, Peanut, Cashew Nut, Hazel Nuts, Macadamia Nut, Husks, Etc.), Jute, Paper Split, Piece of Cellophane, Nylon Fiber, Polypropylene Fiber, Starch (Denaturation Starch and Surface-Preparation Starch are Also Included), Aromatic Polyamide Fiber [0060], Etc. In these protection-from-light nature matter, it is rare to have a bad influence on photograph nature, and it is stable with heat also under injection molding more than 150-degreeC, the inorganic compound which opacificates an injection-molded product is desirable, and the carbon black of the light absorption nature which is the comparatively inactive matter, titanium nitride, graphite, and iron black are [protection-from-light nature, thermal resistance, and lightfastness are excellent especially, and] desirable. Even if it is rare to have a bad influence on the photograph nature of photosensitive material, and at least 200 degrees C or more of the most desirable protection-from-light nature matter are stable with heat, it is harmless to the body, and incineration processing is [protection-

from-light capacity is large, and] it is cheap and possible for it, and the heat stabilization effect of thermoplastics occurs and it uses it under sunlight for a long period of time, the outstanding operation which degradation hardly generates in an injection-molded product is also a certain car POMBU rack.

[0061] When the example of a classification by the raw material of carbon black which is the most desirable protection-from-light nature matter is given in this invention, there are gas black, furnace black, channel black, anthra black, acetylene black, KETCHIE chain carbon black, thermal black, lamp black, lamp soot, turpentine soot, animal black, vegetable black, etc.

[0062] As an example of representation of the commercial item of desirable carbon black For example, carbon black **20(B) **30(B) which is the Mitsubishi Chemical make, **33(B) **40, **41(B) **44(B) **45(B) **50, **55, and ** — 100, **600, **950, **1000, **2200, and ** — 2200 (B) and ** — 2400 (B), and MA8, MA11 and MA100 etc. — it is mentioned.

[0063] As an overseas product, it is Black of Cabot Corp., for example. Pearls 2, 46, 70, 71, 74, 80, 81,607 grades, Regal Vulcan(s), such as 300, 330, 400, 660, 991, and SRF-S 3, 6, XC-72 grade, Sterling 10, SO, V and S, FT-FF, MT-FF, etc. can be mentioned.

[0064] Although United R of Ashland Chemical, BB, 15, 102, 3001, 3004, 3006, 3007, 3008, 3009, 3011, 3012, XC-3016, XC-3017, and 3020 grades are furthermore mentioned, it is not limited to these.

[0065] The molding temperature of 180 degrees C or more (some engineering plastics 300 degrees C or more) is borne, it is rare to have a bad influence on the photograph nature of photosensitive material in this invention, and acetylene carbon black, the KETCHIEN carbon black which is denaturation byproduction carbon black, and conductive furnace carbon black (Balkan Peninsula XC-72 grade) are [protection-from-light capacity is large and / it is low cost, furnace carbon black with the small physical-properties fall of mold goods is desirable, and] desirable as carbon black which has the antistatic effectiveness. It is also desirable to mix the former and the latter according to a need property as occasion demands. It is as follows when the gestalt which blends the quality of a protection-from-light living thing with thermoplastic student resin is divided roughly.

[0066] (1) Homogeneity coloring pellet type (thing which is called Colorcon pound and which is most generally used)

(2) a distributed student — powdered (thing of the shape of powder which processed by various finishing agents, added the distributed assistant further, and was pulverized in the shape of a particle called a dry color)

(3) The shape of a paste (thing which the plasticizer etc. was made to distribute)

(4) Liquefied (liquefied thing distributed to the surfactant called a liquid color)

(5) Masterbatch pellet type (what was distributed at high concentration in the plastics which is going to color the protection-from-light nature matter)

(6) The shape of end of **** granular powder (what was processed in the shape of end of granular powder after making high concentration distribute the protection-from-light nature matter in plastics)

(7) desiccation — powdered (thing of the shape of desiccation powder which is not processed [ordinary])

[0067] Although there is a gestalt which blends the protection-from-light nature matter with thermoplastics variously as mentioned above, the masterbatch method is desirable in respect of the pollution control of cost and a workplace etc. These people are also indicating the resin constituent for coloring masterbatches which distributed the protection-from-light nature matter to the specific ethylene ethyl acrylate copolymer resin by JP,63-186740,B.

[0068] Without making photosensitive material generate fogging, when using it as an injection-molded product for photosensitive material of this invention the case where there was little generating of the change in photosensitivity, protection-from-light capacity was large, and it adds to thermoplastics — carbon black — solidifying (BUTSU) — at the point which is hard to generate It is pH (it measures by JIS K 6221) also especially in carbon black. 6.0-9.0, Mean particle diameter (it measures with an electron microscope) 10 - 120 nm and the thing which is 10-80nm are especially desirable. A volatile component (it measures by JIS K 6221) also especially in these 2.0% or less, Furnace carbon black (50ml / 100g or more) has good photograph nature at low cost, and its DBP oil absorption (JISK 6221 oil absorption A law measurement) is desirable at a point with few improvement in a protection-from-light disposition top and antistatic nature, the improvement in dispersibility, and the physical property falls of an injection-molded product.

[0069] Moreover, ASTM of an injection-molded product D 0.9% or less, preferably, if the sulfur component by the measuring method based on 1619-60 is not especially made 0.2% or less preferably, it will have a bad influence on the photograph nature of photosensitive material, such as an increment in fogging, sensibility, and abnormalities in coloring, 0.4% or less especially 0.6% or less.

[0070] The free sulfur component which has a bad influence on the photograph nature of direct

photosensitive material greatly especially (each sample is ground after cooling solidification by liquid nitrogen, 100g of this ground sample is paid to a Soxhlet extractor, and they are after 8-hour extract cooling and the whole picture at 60-degreeC in 700 Holum [It may be 100ml.]) 10ml of this solution It pours into a high-speed liquid chromatograph, and the quantum of the sulfur is carried out.

[0071] A column; ODS silica column (4.5phix150mm), the supernatant-liquid; methanol 95, a part for ice 5 (acetic-acid and triethylamine are included 0.1%, respectively) rate-of-flow; 1ml/, detection wavelength; 254mm, and a quantum perform high-speed liquid chromatographic separation conditions with an absolute calibration method. It is below 0.005 % most preferably 0.01% or less especially preferably 0.05% or less 0.1% or less. Moreover, the aldehyde compound content which worsens photograph nature is 0.01% or less most preferably 0.05% or less especially preferably 0.1% or less 0.2% or less.

[0072] Moreover, the cyanides content (value which converted the amount of hydrogen cyanides which carried out the quantum by 4-pyridinecarboxylic acid and the pyrazolone absorption spectrometry method per PPM to the weight of the protection-from-light nature matter) which worsens photograph nature is 50PPM. Following, desirable — 20PPM or less — especially — desirable — 10PPM the following — most — desirable — 5PPM It is the following. 20 or more mg/g (it measures by JIS K 6221) of 30 or more mg/g of 50 or more mg/g of iodine amounts of adsorption is 80mg/g or more most preferably especially preferably. and dibutyl phthalate (DBP) oil absorption (A of JIS K 6221 measurement by law) (50ml/— 100g or more) desirable — 60ml / 100g or more — especially — desirable — 70ml/— 100g or more is carbon black (100ml / 100g or more) most preferably.

[0073] The protection-from-light nature matter desirable to the degree of carbon black is Larsen. The refractive indexes measured with the oil immersion method are 1.50 or more inorganic pigments, various kinds of metal powder, a metal flake and a metal paste, a metal fiber, and a carbon fiber. Although a desirable refractive index shows the example of representation of 1.50 or more inorganic pigments and metal powder below, this invention is not limited to these. In addition, the figure in () shows a refractive index.

[0074] A refractive index as 1.50 or more inorganic pigments, for example A rutile type titanium dioxide (2.75), Silicon carbide (2.67) and anatase mold titanium oxide (2.52), A zinc oxide (2.37), antimony oxide (2.35), the white lead (2.09), A zinc white (2.02), a lithopone (1.84), zircon (1.80), Corundum (1.77), SUPINERU (1.73), an apatite (1.64), Baryta powder (1.64), a barium sulfate (1.64), a magnesite (1.62), A dolomite (1.59), a calcium carbonate (1.58), talc (1.58), There are a calcium sulfate (1.56), a silicic acid anhydride (1.55), quartz powder (1.54), a magnesium hydroxide (1.54), a hydrochloric-acid nature magnesium carbonate (1.52), an alumina (1.50), etc. Especially as for a desirable thing, the refractive indexes of 1.56 or more and the most desirable thing are 1.60 or more protection-from-light nature matter.

[0075] Since less than 1.50 calcium silicate (1.46), diatomaceous earth (1.45), a water silicic acid (1.44), etc. have [the refractive index] small protection-from-light capacity, a lot of addition is required, and although it is effective as an antiblocking agent, the use as protection-from-light nature matter is not desirable. Moreover, in the baggage inspection in an airport, ISO speed to the inspection machine using an X-ray according to the latest traveling-abroad boom If 400 or more high sensitivity photographic films are passed, it will become easy to generate fogging with an X-ray. in order to prevent this — specific gravity 3.1 or more — desirable — It is desirable to use 3.4 or more protection-from-light nature matter. specific gravity 3.1 or more — desirable — 3.4 or more — especially — desirable — The gestalt of the protection-from-light nature matter which has X-ray cutoff nature in addition to 4.0 or more protection-from-light nature may not be limited to what illustrated the example of representation below, but may be what kind of gestalt, for example, a pigment, powder, a flake, a whisker, a fiber, etc.

[0076] Specific gravity As 3.1 or more protection-from-light nature matter, for example Silicon carbide, a barium sulfate, Molybdenum disulfide, a lead oxide (white lead), ferrous oxide, titanium oxide, a magnesium oxide, Barium titanate, copper powder, end of iron powder, and brass powder, nickel powder, the end of silver dust, End of end of lead powder, and steel powder, and zinc powder, a tungsten whisker, a silicon nitride whisker, A copper whisker, an iron whisker, a nickel whisker, a chromium whisker, Stainless steel powder and a whisker, a magnesite, an apatite, SUPINERU, corundum, zircon, an antimony trioxide, a barium carbonate, a zinc white, oxidation clo minium, tin powder, such mixture, etc. exist.

[0077] Protection-from-light nature matter desirable although especially X-ray cutoff nature is given is stainless steel powder, a stainless steel whisker, an iron oxide, a tungsten whisker, and a nickel whisker in lead oxide, zinc powder, a zinc white, and the end of tin powder in zircon, corundum, a barium sulfate, barium chloride, barium titanate, and the end of lead powder. ISO speed 1.50 or more and specific gravity especially the desirable protection-from-light nature matter as 400 or more injection-molded products for super-high sensitivity photosensitive material It is 3.1 or more and 1.56 or more and specific gravity the most desirable one They are 3.4 or more protection-from-light nature matter. [a refractive index] [a refractive index]

[0078] although the content of these protection-from-light nature matter changes with thickness or the classes of resin to be used — 0.1 – 30 % of the weight — desirable — 0.3 – 20 % of the weight — especially – – desirable — 0.5 – 10 % of the weight — most — desirable — It is 1.0 – 7 % of the weight. The refractive index and specific gravity of the protection-from-light nature matter are shown in Table 1.

[0079]

[Table 1]

遮光性物質名	屈折率 (Larsen の油浸法)	比重 (ASTM D 153 のA法)
ルチル型酸化チタン	2. 7 6	4. 2
炭化ケイ素	2. 6 7	3. 1 7～3. 1 9
アナターゼ型酸化チタン	2. 5 2	3. 8
酸化アンチモン	2. 3 5	4. 6
鉛白	2. 0 9	6. 4～6. 9
亜鉛華	2. 0 2	4. 3
リトボン	1. 8 4	5. 5 9
ジルコン	1. 8 0	3. 9～4. 1
コランダム	1. 7 7	3. 9～4. 0
スピネール	1. 7 3	3. 5～3. 6
アバタイト	1. 6 4	3. 1～3. 2
バライト粉	1. 6 4	4. 5
硫酸バリウム	1. 6 4	4. 3
マグネサイト	1. 6 2	3. 0～3. 1
カーボンブラック	1. 6 1	1. 7～2. 1
ドロマイト	1. 5 9	2. 8～2. 9
炭酸カルシウム	1. 5 8	2. 8 3
タルク	1. 5 8	2. 6～2. 8
石英粉	1. 5 4	2. 5～2. 6
塩基性炭酸マグネシウム	1. 5 2	2. 2～2. 3
アルミナ	1. 5 0	3. 7 5

[0080] In order that the protection-from-light nature matter kneaded by the thermoplastics used for this invention may keep proper the fluidity at the time of injection molding, three or less powdered protection-from-light nature matter is used for the aspect ratio of a particle. Such an aspect ratio shows three or less powdered protection-from-light nature matter below.

[0081] The carbonate of a metal [like the example carbon black of representation of three or less powdered protection-from-light nature matter, fused silica, a crystal silica, quartz powder, a glass bead glass powder, calcium silicate, aluminum silicate, a kaolin, talc, clay, diatomite, a silic acid salt like wollastonite, ferrous oxide, iron black, titanium oxide, a zinc oxide, the oxide of a metal like an alumina, a calcium carbonate and a magnesium carbonate] whose aspect ratio is, a calcium sulfate, the sulfate of a metal like a barium sulfate, other carbonization silicon, boron nitride, various metal powder.

[0082] These aspect ratios show the example of representation of the Mohs hardness of 2.0 or less powdered protection-from-light nature matter in Table 2 2.2 or less especially 2.5 or less preferably three or less.

[0083]

[Table 2]

遮 光 性 物 質	モ ー ス 硬 度
カオリン	1 . 0
タルク	1 . 0
滑石	1 . 0
カーボンブラック	2 . 0
硫酸カルシウム	2 . 0
炭酸カルシウム	3 ~ 3. 5
アルミナ	3 ~ 3. 5
ドロマイト	3 . 8
リトボン	4 . 5
亜鉛華 (酸化亜鉛)	4 . 5
シリカ (二酸化珪素)	5 . 0
酸化チタン	6 . 0
鉄黒 (四酸化三鉄)	6 . 0

[0084] If Mohs hardness uses [these aspect ratios / Mohs hardness] together 2.6 or more powdered protection-from-light nature matter with 2.5 or less powdered protection-from-light nature matter in three or less powdered protection-from-light nature matter, since protection-from-light capacity will improve sharply, it is desirable to use these together. It is thought that the protection-from-light nature matter with large Mohs hardness commits the improvement in this protection-from-light capacity as a dispersant of the protection-from-light nature matter with small Mohs hardness.

[0085] In order for the fibrous bulking agent kneaded by the thermoplastics used for this invention to raise the mechanical strength of an injection-molded product and to raise a thermal property, five or more fibrous bulking agents are used for the aspect ratio of fiber. Such an aspect ratio is mentioned for a glass fiber, an

asbestos fiber, carbon fiber, a silica fiber, a silica alumina fiber, a zirconia fiber, a potassium titanate whisker, a boron nitride fiber, nitriding silicon fiber, a boron fiber, a potassium titanate fiber, etc. as five or more fibrous bulking agents, for example.

[0086] Moreover, inorganic fiber-like matter, such as a fibrous object of metals, such as stainless steel, aluminum, titanium, copper, and brass, can be mentioned. As a desirable fibrous bulking agent, a glass fiber, a potassium titanate fiber, or carbon fiber is mentioned especially. In addition, high-melting organic fibrous material, such as aromatic polyamide, a fluororesin, and acrylic resin, can also be used. In addition, a heavy pillar-shaped calcium carbonate, fibrous magnesium oxy-sulfate, a calcium silicate (it is also called straw SUTONAITO), enstatite, clay, gypsum fibrosum, ochre, etc. can be used.

[0087] As an especially desirable fibrous bulking agent, there are a potassium titanate fiber, carbon fiber, fibrous magnesium oxy-sulfate, a calcium silicate (straw SUTONAITO), and a glass fiber, and they are a potassium titanate fiber, fibrous magnesium oxy-sulfate, and a glass fiber as most desirable fibrous bulking agent.

[0088] The potassium titanate whisker of a potassium titanate fiber which is used for this invention and whose aspect ratio is one of the five or more most desirable fibrous bulking agents is single crystal fiber expressed with $K_2O \cdot n(TiO_2)$ and $1 / [\text{for example, general formula } K_2O \cdot n(TiO_2) \text{ or }] 2H_2O$ (integer of $n=2-8$). For example, 4-potassium titanate fiber, 6-potassium titanate fiber, or 8-potassium titanate fiber is mentioned. These may be independent respectively or may be two or more kinds of mixture.

[0089] 0.05-2.5 micrometers or less of 0.01-3 micrometers of 0.1-2.0 micrometers of 0.2-1.5 micrometers of diameters of average fiber of a potassium titanate whisker are within the limits of 0.3-1.0 micrometers most preferably especially preferably more preferably. 3-150 micrometers of 5-100 micrometers of 7-70 micrometers of mean fiber length are 10-50 micrometers most preferably especially preferably. and the aspect ratio which is a ratio of the diameter of these average fiber, and mean fiber length — 5-2000 — desirable — ten to 1000 or less — more — desirable — 15-500 — especially — desirable — 20-300 — it is 25-150 most preferably.

[0090] Surface treatment of the fibrous bulking agents, such as these potassium titanate whisker, may be carried out by one or more sorts of various silane coupling agents, such as vinylsilane, an epoxy silane, an amino silane, and a mercapto silane. Moreover, it is desirable said silicone system lubricant especially the good dimethylpolysiloxane of photograph nature, and that reach or surface treatment is carried out by the denaturation object of dimethylpolysiloxane.

[0091] As a commercial item of these potassium titanate whiskers, there is "TISUMO" (trade name: the Otsuka chemistry incorporated company make), for example. The diameters of average fiber are [0.1-0.9 micrometers and mean fiber length of this] 7-20-micrometer high intensity single crystal whiskers. For the diameter of average fiber, as an example, 0.3 micrometers and mean fiber length are [12 micrometers and the aspect ratio of "TISUMO-D" (trade name)] 40.

[0092] A conductive or half-conductive metal metallurgy group oxide etc. is made to adhere to the front face of a potassium titanate whisker as a conductive potassium titanate whisker with the potassium titanate whisker expressed with general formula $K_2O \cdot n(TiO_2 \cdot t)$ (however, $2 \leq n \leq 12$, $0 \leq t \leq 2$, respectively real number) or an electroless deposition method, dip coating, or a spray coating method, or what carried out deposition can be used. Especially as these configurations, 0.01-1.0 micrometers and an average aspect ratio have [the diameter of average fiber] ten or more desirable things.

[0093] The mean fiber length of 1-20 micrometers and an aspect ratio is 10-80, the fibrous magnesium oxy-sulfate which is one of the most desirable fibrous bulking agents in this invention has Moss Heidi (trade name) by Ube Chemical Industries Co., Ltd. as a commercial item, for example, and mean fiber length is [3-25 micrometers and the average aspect ratio of this] 15-60.

[0094] The zinc-oxide whisker which has the three-dimensional structure which can be used for this invention is a zinc-oxide whisker which carried out crystal growth to the shape of a tetrapod, 0.2-3.0 micrometers can use [the diameter of average fiber], and a 2.0-50-micrometer thing can use [mean fiber length] preferably. As a commercial item of such a zinc-oxide whisker that has the three-dimensional structure, "PANATETORA" (trade name: product made from Matsushita Amtech, Inc.) etc. is mentioned, for example.

[0095] as a general formula — $aAXOY$ and bB_2O_3 (however, a and b — the real number of 1-9, and A — a 1 - trivalent metallic element, and X and Y — $X=2$ — $Y=1$) In the boric acid metal salt system whisker expressed with $X=1$, $Y=1$ or $X=2$, and $Y=3$ or as A For example, magnesium, calcium, chromium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, aluminum, a gallium, strontium, an yttrium, a zirconium, niobium, molybdenum, lead, barium, a tungsten, a lithium, etc. can be mentioned.

[0096] Especially, the boric acid aluminum whisker whose A is aluminum for example, the magnesium borate

whisker whose A is magnesium, the boric acid nickel whisker whose A is nickel are desirable. furthermore — as a desirable thing — 9aluminum 2O₃, 2B 2O₃, or aluminum₂ O₃ and B-2 O₃ etc. — what is expressed with a chemical formula can be mentioned.

[0097] At least one aluminum supply component which each of these whiskers is white needle crystal, for example, is chosen from an aluminum hydroxide and aluminum mineral salt, In the bottom of existence of at least one melting agent chosen from the sulfate of alkali metal, a chloride, and a carbonate still more preferably in at least one boron supply component chosen from the oxide of boron, oxygen acid, and an alkali-metal salt It can manufacture easily by reacting and making the burning temperature within the limits of 600–1200 degrees C heat and raise.

[0098] For example, 9aluminum 2O₃ and 2B 2O₃ The boric acid aluminum whisker expressed is 1420–1460 degrees C in true specific gravity 2.93–2.95 and melting point, and what was manufactured in within the limits with a burning temperature of 900–1200 degrees C is desirable. Moreover, 2aluminum 2O₃ and B-2 O₃ The boric acid aluminum whisker expressed is 1030–1070 degrees C in true specific gravity 2.92–2.94 and melting point, and what was manufactured in within the limits with a burning temperature of 600–1000 degrees C is desirable.

[0099] As current and a boric acid aluminum whisker marketed, they are 9aluminum₂ O₃ and 2B 2O₃, for example. “Alvo REXX G” (trade name: Shikoku Chemicals Corp. make) expressed with a chemical formula is mentioned. The diameter of average fiber is [0.5–1.0 micrometers and the mean fiber length of this whisker] 10–50 micrometers. Moreover, the need is accepted and they are the above-mentioned 9aluminum 2O₃ and 2B 2O₃. The fiber made to secede from a part of boric acid component can also be used by heating in an oxidizing atmosphere or reducing atmosphere at the temperature within the limits of 1200–1400 degrees C.

[0100] As a magnesium borate whisker which can be used for this invention, it is more specifically 2MgO and B-2 O₃. What is expressed with a chemical formula can be illustrated. At least one magnesium supply component which such a whisker is white needle crystal, for example, is chosen from the oxide of magnesium, a hydroxide, and magnesium mineral salt, At least one boron supply component chosen from the oxide of boron, oxygen acid, and an alkali-metal salt Furthermore, it can manufacture easily by reacting and making the burning temperature within the limits of 600–1000 degrees C heat and raise under existence of at least one melting agent preferably chosen from sodium halide and a halogenation potassium.

[0101] For example, 2MgO and B-2 O₃ The magnesium borate whisker expressed has a desirable thing with a true specific gravity [2.90–2.92] and a melting point of 1320–1360 degrees C. Although these boric acid aluminum whiskers and the magnesium borate whisker of the diameter of average fiber are [all] usable to this invention, from a viewpoint of the ease for manufacture, 0.05–5.0 micrometers and mean fiber length can manufacture a 2–100-micrometer thing, 0.1–2.0 micrometers is used for the diameter of average fiber, and a 10–50-micrometer thing is preferably used for mean fiber length.

[0102] as a general formula — pMV OW, qSiO₂, and rH₂ O (however, 1<=p<=3, 1<=q<=3, the each real number of 0<=r<=10, and V and W — V= 2 — W=1) In the silic acid metal salt system whisker to which V= 1, W= 1 or V= 2, W= 3, and M are expressed with a 1 – trivalent metallic element or as M For example, magnesium, calcium, chromium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, aluminum, a gallium, strontium, an yttrium, a zirconium, niobium, molybdenum, lead, barium, a tungsten, a lithium, etc. can be mentioned.

[0103] As such a silic acid metal salt system whisker, for example, CaO–SiO₂ (straw SUTONAITO), 6CaO(s), 6SiO₂ and H₂ O (xonotlite), and 3aluminum₂ O₃ and 2SiO₂ (mullite), 2MgO, 3SiO₂ and [2 ZnO–SiO₂ (silic acid zinc) and] 3.5H₂ O (sepiolite), 3MgO, 2SiO₂, 2H₂ O (chrysotile), etc. can be mentioned. It is CaO–SiO₂ also especially in inside. The xonotlite shown with the chemical formula of 6CaO, straw SUTONAITO [which is shown with a chemical formula] and 6SiO₂, and H₂ O can mention as a desirable thing.

[0104] Straw SUTONAITO mentioned above is white needle crystal produced naturally, can ask neither a thing fibrous as the configuration, nor a massive thing, but can use remaining as it is or the thing ground and classified. Moreover, you may compound. Generally a fibrous object has desirable straw SUTONAITO of large beta mold of an aspect ratio from the point of the reinforcement engine performance, although a difference arises in the aspect ratio of the diameter of average fiber, and mean fiber length by the grinding approach and the place of production.

[0105] For improvement in the mechanical property of mold goods, and a thermal property, it is desirable that the aspect ratio of the diameter of average fiber and mean fiber length uses fine and long straw SUTONAITO in which six or more components are contained 80% of the weight or more preferably 60% of the weight or more, and the diameter of fiber contains the component 5 micrometers or less 95% of the weight or more preferably 80% of the weight or more. For example, even if the aspect ratio contains ten or more components 60% of the weight or more, in thick and long straw SUTONAITO in which the diameter of fiber contains the component 6 micrometers or more 80% of the weight or more, it is difficult to be easy to break during

kneading with resin, and to make the mechanical property of mold goods and a thermal property have.

[0106] In addition, there are some which fulfill a level which was mentioned above also in straw SUTONAITO by which current marketing is carried out, and it is 2.0 micrometers and 25 micrometers of mean fiber length, and the component of 5 micrometers or less of diameters of fiber is 95 % of the weight or more, and since the aspect ratio contains six or more components 90% of the weight or more, it is extremely excellent [these diameters of average fiber] in the reinforcement engine performance or surface smooth nature.

[0107] On the other hand, xonotlite is fibrous calcium silicate shown by chemical composition 6CaO , 6SiO_2 , and H_2O , 0.5–1 micrometer and mean fiber length are compounded for the diameter of average fiber, and the thing of 2–15 is already compounded for the aspect ratio of 2–5 micrometers, the diameter of average fiber, and mean fiber length. Since what has a large (six or more are desirable) aspect ratio as much as possible is excellent in the effectiveness of improving a mechanical property and thermal resistance (heat deflection temperature), it is desirable.

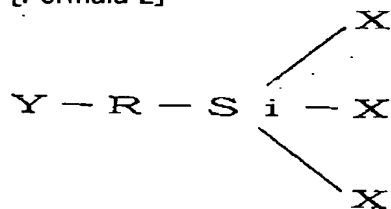
[0108] In using these fibrous bulking agents, if required, it is desirable to use a convergence agent or a finishing agent. For example, they are functionality compounds, such as epoxy compound, an isocyanate system compound, a silane system compound, and a titanate compound. These compounds may perform and use surface treatment or convergence processing for a bulking agent beforehand, or may add it to coincidence in the case of ingredient preparation.

[0109] Furthermore, to the thermoplastics constituent of this invention, it can add suitably according to the engine performance as which coloring agents, such as stabilizers, such as the well-known additive generally added by thermoplastics, i.e., an antioxidant, and an ultraviolet ray absorbent, an antistatic agent, a flame retarder, a color, and a pigment, lubricant, a release agent, etc. are required.

[0110] In order to demonstrate various properties in this invention to the maximum extent, that by which surface treatment is carried out at the silane coupling agent etc. in the front face of the protection-from-light nature matter or a fibrous bulking agent is the most desirable. Disassembly of aromatic series polycarbonate resin is controlled by such surface preparation. The silane coupling agent mentioned above has structure as shown in ** 2.

[0111]

[Formula 2]



[0112] In ** 2, Y shows the radical which has resin matrices, such as the amino group, an epoxy group, a carvone radical, a vinyl group, a sulfhydryl group, and a halogen atom, reactivity, or compatibility. R may express the alkylene group of single bond or carbon numbers 1–7, and amide association, an ester bond, ether linkage, or imino association may intervene in the alkylene chain. X says an alkoxy group and the silane compound preferably expressed by the alkoxy group or halogen atom of carbon numbers 1–4.

[0113] As an example of the silane compound which is such a silane coupling agent For example Vinyl trichlorosilane, vinyltriethoxysilane, vinyltrimetoxysilane, gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane, gamma-glycidoxypopyltrimetoxysilane, N-beta (Aminoethyl) gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, N-phenyl-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-chloropropyltrimetoxysilane, etc. can be mentioned.

[0114] Demonstrate effectiveness, such as an antistatic operation and fog-proof, and, moreover, as an Nonion system surfactant used as a surface coating agent for raising the dispersibility of the protection-from-light nature matter used for this invention, or a bulking agent For example The polyoxyethylene tridecyl ether, the polyoxyethylene oleyl ether, a polyethylene glycol, the polyoxyethylene nonylphenyl ether, polyoxyethylene octyl phenyl ether, a polyoxyethylene polyoxypropylene blockpolymer, Sorbitan monolaurate, sorbitan monooleate, a polyoxyethylene dodecyl amine, polyglycerin oleate, etc. are mentioned.

[0115] Also in the Nonion system surface active agent which was mentioned above, in one atmospheric pressure and a 30-degree C environment, the fixing prevention effectiveness to the metal mold of a melamine SHIANU rate is especially high, and a liquefied thing is especially suitable for the polyoxyethylene tridecyl ether, the polyoxyethylene nonylphenyl ether, a polyoxyethylene polyoxypropylene blockpolymer, a polyoxyethylene dodecyl amine, a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, etc.

[0116] The typical matter is mentioned to Table 3 shown below according to the range of mean particle

diameter.

[0117]

[Table 3]

平均粒子径 (μm)	代 表 的 な 物 質 例
0.1 ~ 2.5	コロイド状シリカ (硅酸ナトリウムを原料として、アルカリ分を除去してゆく過程で生成した粒子) 球状シリカ, 合成炭酸カルシウム, 酸化チタン
3 ~ 9 (長さ100 ~ 5000)	ガラスセル
3 ~ 9 (長さ100 ~ 2000)	ガラスセル, 炭素セル, 硼素セル
6 ~ 30 (長さ30以上)	ガラスセル, 炭素セル, 金属セル
0.1 ~ 10	フッ素樹脂 (ポリテトラフルオロエチレン), グラファイト, 二硫化モリブデン
0.5 ~ 15	炭酸カルシウム
10 ~ 1000	シリカ, クレー
0.01 ~ 1.0	シリカ, 炭酸カルシウム, 焼成硅酸カルシウム, 水和硅酸カルシウム, 燐酸カルシウム, アルミナ, 硫酸バリウム, 硫酸マグネシウム, ケイソウ土
0.5 ~ 30	シリカ, 炭酸カルシウム, 焼成硅酸カルシウム, 水和硅酸カルシウム, 燐酸カルシウム, アルミナ, 硫酸バリウム, 硫酸マグネシウム, ケイソウ土 マイカ, 硅酸カルシウム, 硅酸マグネシウム, 焼成硅酸アルミニウム
0.06 ~ 0.35	酸化アルミニウム (モース硬度9)
0.55 ~ 5.5	シリカ (モース硬度6 ~ 7)
0.09	炭化硅素 (モース硬度9)
0.80	カオリン (モース硬度3)
0.55	炭酸カルシウム (モース硬度3)

[0118] The typical matter is mentioned to Table 4 shown below according to Mohs hardness.

[0119]

[Table 4]

モース硬度	代 表 的 な 物 質 例
8 以上	酸化アルミニウム, 炭化硅素, 炭化チタン, チタンブラック
6 以上	シリカ, 酸化チタン, セライト
3	炭酸カルシウム, カオリン (平均粒子径 0. 8 0 μm)
6 ~ 7	シリカ (平均粒子径 0. 5 5 ~ 5. 5 μm)
9	酸化アルミニウム (平均粒子径 0. 3 5 μm)
9	炭化硅素 (平均粒子径 0. 0 9 μm)

[0120] When giving X-ray cutoff nature to the thermoplastics of this invention, the content of the protection-from-light nature matter which can be kneaded to resin is 20 - 50 % of the weight ten to 60% of the weight seven to 70% of the weight preferably three to 80% of the weight. At less than 5 % of the weight, if there is almost no X-ray shielding effect and 80 % of the weight is exceeded, it is difficult, and manufacture lacks in physical reinforcement or injection-molding nature, and is difficult to put in practical use.

[0121] As mentioned above, the volatile component in the resin constituent containing various kinds of above-mentioned protection-from-light nature matter (most is moisture) In order not to have a bad influence on photosensitive material, to foam, or for a silver line to occur and to make it not worsen injection-molding nature 100 **C and a loss on drying in 5 hours are . 2.0 or less % of the weight, more — desirable — 1.0 or less % of the weight — especially — desirable — 0.5 or less % of the weight — most — desirable — As it will be in 0.3 or less % of the weight of dryness, it is used for it (heat, or it is made a vacuum, or it is made heating and a vacuum, and dries).

[0122] Lubricant, the antioxidant, and the organic nucleating agent which are easy to carry out bleed out are made to adsorb, or there are a zinc white (52), an asbestine (50), clay (51), titanium oxide (56), a kaolin (60), talc (60), carbon black (60 or more), activated carbon, etc. as an example of representation of the oil absorption nature inorganic pigment which has the effectiveness of making a deodorant, an aromatic, a deoxidant, etc. adsorbing. () An inner figure is oil absorption (JIS oil absorption A of K 6221 law measurement.). Unit ml / 100g are shown.

[0123] There are zinc powder, steel powder, etc. as an example of representation of metal powder (a metal paste is also included) in the end of tin powder in nickel powder, brass powder, and the end of silver dust in an aluminium powder, aluminum paste, copper powder, stainless steel powder, and the end of iron powder.

[0124] An aluminium powder is semantics which includes an aluminium powder and aluminum paste in this invention, and what kneaded to thermoplastics what covered the front face of an aluminium powder by the surface coating matter, and the thing which removed the low volatile substance from aluminum paste is desirable. the stinking thing which was excellent in homogeneity dispersibility, a moldability, photograph nature, and an appearance — for considering as few aluminium powders — mean particle diameter 0.3-50 micrometers — desirable — 0.5-45 micrometers — especially — desirable — 0.8-40 micrometers and average thickness are [0.08-0.35 micrometers and a fatty-acid content] 3 or less % of the weight of aluminium powders especially preferably 4 or less % of the weight preferably 5 or less % of the weight especially preferably 0.05 to 0.4 micrometer 0.03 to 0.5 micrometer.

[0125] Here, with aluminum paste, when making an aluminium powder here by well-known approaches, such as hole mil relation, the stamp mill method, or the atomizing method, it makes in the shape of a paste at the basis of the existence of higher fatty acids, such as a mineral spirit, little stearin acid, or oleic acid.

[0126] In the thermoplastics constituent used for this invention this aluminum paste and various aromatic series mono-vinyl resin (polystyrene resin —) polyolefine thermoplastics (various polypropylene resin —), such as rubber content polystyrene resin Various polyethylene resin, acid modified resin, EVE resin, EEA resin, EAA resin, etc., Polyolefin resin of low molecular weight, various thermoplastic elastomer (as TPE, a display, and an example of representation ThermoPlasticelastomer and henceforth) The soft segment of polybutadiene or polyisoprene, The polystyrene system TPE which is the block copolymer which consists of a

hard segment of polystyrene, the polyolefine system TPE, 1, 2 poly-butadiene-system TPE, the polyurethane system TPE, the polyester system TPE, the polyamide system TPE, the chlorinated polyethylene system TPE, the polystyrene systems TPE, such as the poly fluorocarbon system TPE, the polyolefine system TPE, and the polyester system TPE are desirable. paraffin wax and a tackifier (terpene system resin and cumarone indene system resin —) dispersants [, such as metal soap,], such as petroleum system resin and mineral oil, etc. — heating kneading — carrying out — a low volatile substance (a mineral spirit with a mainly strong offensive odor —) the content of the volatile substance from which white spirit was removed with the vacuum pump etc. — 3% or less — desirable — 1% or less — especially — desirable — It is desirable to use 0.5% or less of thing as aluminum paste compound resin and aluminum paste masterbatch resin.

[0127] It is desirable in order that using it as aluminum paste masterbatch resin especially may lose the bad influence and offensive odor to photosensitive material. The mineral spirit content in masterbatch resin of 40 % of the weight of aluminum paste content a metaphor Since the natural resin (resin for dilution) 19 weight section will be kneaded to the aluminum paste masterbatch 1 weight section and the part from which a mineral spirit is removed as gas by heating during shaping is also in an injection-molded product when it is going to carry out aluminum paste concentration in the inside of the injection-molded product for photosensitive material for this to 2% of the weight even if it is 1.0 % of the weight, a mineral spirit content becomes 0.05 or less % of the weight. Consequently, an offensive odor is also reduced when the bad influence to photosensitive material is also lost.

[0128] Moreover, with an aluminium powder, although melting aluminum was made into the shape of powder with the atomizing method, the granulating method, the rotating-disc dropping test, the evaporation method, etc., what ground aluminium foil by the ball mill method, the stamp mill method, etc., and was made into the shape of a flake is included outside. In an aluminium-powder simple substance, since it is unstable, various kinds of well-known surface coating processings which make an aluminium-powder front face inactive are performed.

[0129] While cutting and annealing the aluminium foil rolled out using the rolling oil which does not have a bad influence especially on the photograph nature of photosensitive material in predetermined thickness (5–20 micrometers, preferably 6–15 micrometers, especially preferably 7–10 micrometers) by shredder etc., a fatty acid is removed, and 5 or less % of the weight of a carbon number adds eight or more fatty acids (a compound is included) to this cut aluminium foil after an appropriate time. And mean particle diameter or more using one of the grinders chosen from a ball mill, a stamp mill, a vibration mill, and attritor The fatty-acid content made it 5 or less % of the weight of the aluminium powder by 0.3–50 micrometers and 0.03 to 0.5 micrometer average thickness. This aluminium powder excels [this invention] in dispersibility, photograph nature, and gloss, and especially since there are few smells, it is desirable.

[0130] Although the desirable sum total content of the protection-from-light matter in an injection-molded product is carried out to 0.1 – 30% of the weight in order to make it what was [economical efficiency / reservation, injection-molding nature,] excellent in putting in practical use as an injection-molded product for photosensitive material of this invention good in quality reservation, reservation on the strength [physical], photograph engine-performance reservation, protection-from-light nature reservation, and the product made from a photograph, a content changes with the thickness of the protection-from-light capacity of the protection-from-light nature matter, or an injection-molded product suitably. in the case of the carbon black which was excellent in protection-from-light capacity, titanium oxide, and an aluminium powder, 0.1 – 30 % of the weight is [the sum total content in / the point of balance, such as protection-from-light nature reservation, economical efficiency, reservation on the strength / physical / , and injection-molding nature, to / an injection-molded product] desirable — 0.3 – 20 % of the weight is more desirable — especially 0.5 – 10 % of the weight is desirable — 0.7–1.0 Weight % is the most desirable.

[0131] If thickness of an injection-molded product is not that a sum total content is less than 0.1 % of the weight very thickly, protection-from-light capacity will be insufficient and optical fogging will be generated. And if thickness of the injection-molded product for photosensitive material is enlarged in order to obtain sufficient protection-from-light nature with this content, since the injection molding cycle of the injection-molded product for photosensitive material becomes long, a mustached mark will occur and many amount of the resin used will also become expensive (since a cooldown delay becomes long), utilization is difficult.

[0132] Moreover, if a content exceeds 30 % of the weight, dispersibility gets worse and generating of a micro grid (condensation impurity) increases, and photosensitive material will be made to generate pressure fogging and an abrasion, or the moisture content in the injection-molded product for photosensitive material will increase by the increment in moisture which stuck to carbon black, and it will have bad influences (generating of fogging, the abnormalities in sensibility, abnormalities in coloring, etc.) on the photograph nature of photosensitive material. Furthermore, it becomes injection-molding nature aggravation (shaping failure of

foaming, a silver line, burning, a pinhole, a short shot, etc. occurs) of the injection-molded product for photosensitive material, and the fall of physical reinforcement, and utilization is difficult.

[0133] the protection-from-light nature matter (light absorption nature protection-from-light nature matter, such as carbon black and iron black, and an aluminium powder —) Light absorption nature protection-from-light nature matter, such as titanium oxide, and a refractive index 1.50 or more inorganic pigments, Specific gravity Especially an inorganic pigment (50ml / 100g or more) is [3.4 or more inorganic pigments and oil absorption] desirable. The improvement in dispersibility into resin, the improvement in a resin fluidity, generating prevention of the micro shot which makes photosensitive material generate friction fogging, pressure fogging, an abrasion, etc., and generating of volatile matter harmful to photograph nature for prevention, moisture absorption control, metal mold surface dirt prevention, etc. It is desirable to cover the front face with the surface coating matter. The example of representation of the surface coating matter is shown below.

[0134] (1) Coupling agent covering (it indicates in Provisional-Publication-No. 62-No. 32125 official report etc.) 2. silane system coupling agent covering containing coupling agent 1. azide silanes (amino silane etc.) 3. Titanate System Coupling Agent Covering (2) Deposition of the Silica is Carried Out, and it Continues, and is Self-possessed Covering (3) about Alumina. Higher-Fatty-Acid Metal Salt Covering of Zinc Stearate, Magnesium Stearate, Calcium Stearate, Etc. (4) Surfactant Covering of Sodium Stearate, Stearin Acid Potassium, Oxy-Ethylene Dodecyl Amine, Etc. [0135] (5) Make a barium sulfide water solution and a sulfuric-acid water solution react to the bottom of existence of the excessive amount of barium ion, and it is mean particle diameter. Make the barium sulfate of 0.1 to 2.5 micrometer generate, make silicic-acid barium generate on the surface of a barium sulfate, subsequently to a slurry add [add silicic-acid alkali Wednesday liquid to this water slurry,] a mineral acid, disassemble the above-mentioned silicic-acid barium into a water silica, a barium-sulfate front face is made to carry out deposition, and it covers.

(6) It is the constituent which consists of either metal hydration oxide (one sort or two sorts or more of the hydroxide of titanium, aluminum, a cerium, zinc, iron, cobalt, or silicon) and a metallic oxide (one sort and two sorts of the oxide of titanium, aluminum, a cerium, zinc, iron, cobalt, or silicon), metal hydration oxide mentioned above or a metallic oxide, and is surface coating.

[0136] (7) It is covering (8) about the polymer which has one sort or two sorts or more of reaction radicals chosen from the group which becomes intramolecular from an aziridine radical, an oxazoline radical, and an N-hydroxy alkylamide radical. It is surface coating (9) about a polyoxyalkylene amine compound. It is surface coating with a cerium cation, the selected acid anion, and an alumina (10). It is the alkoxy tongue derivative which has alpha-hydroxycarboxylic acid residue in a substituent, and is surface coating.

(11) It is surface coating at polytetrafluoroethylene (12). It is surface coating with poly dimethylsiloxane or a silicon denaturation object (13). It is surface coating with a phosphoric ester compound (14). It is 2 - tetravalent alcohol and is surface coating [0137]. (15) It is a polyolefine wax (polyethylene wax, polypropylene wax), and is surface coating.

(16) It is surface coating about a water aluminum oxide (17). It is a silica or a zinc compound (one sort or the things which were combined two or more sorts, such as a zinc chloride, zinc hydroxide, a zinc oxide, a zinc sulfate, zinc nitrate, zinc acetate, and citric-acid zinc), and is surface coating.

(18) It is surface coating with polyhydroxy saturated hydrocarbon (19). It is surface coating with a surface active agent (a cation system, the Nonion system, dipolar ion system) (20). It is an organic metal chelate compound (since photograph nature, the improvement in dispersibility, etc. are especially excellent in beta-JICHITON chelate compound, it is desirable.), and is surface coating etc.

[0138] (1) in which the photograph properties (fogging generating, the abnormalities in sensibility, abnormalities in coloring, etc.) of photosensitive material had few bad influences, and effectiveness, such as improvement in dispersibility of the protection-from-light nature matter, generating reduction of BUTSU, and fluid improvement in resin, excelled [properties] as surface coating matter of the above-mentioned protection-from-light nature matter (3) Especially (12), (15), (16), (18), (19), and (20) are desirable. In addition, the various antistatic agents which have effectiveness other than the surface coating effectiveness, lubricant, and a drip-proof agent are also desirable.

[0139] The aliphatic series monocarboxylic acid and the carbon number of 20-40 find [a carbon number] out that the prevention effectiveness of the above-mentioned trouble can be demonstrated [add / preferably / 0.005 to 1% of the weight / especially / 0.001 - 2 % of the weight, and / 0.01 to 0.5% of the weight] for ester with the aliphatic series monohydric alcohol of 20-40. It is made what made the motor load of an injection molding machine small, raised the dispersibility of the protection-from-light nature matter, improved injection-molding nature, and it not only decreases the bad influence to the photograph nature of photosensitive material especially, but was excellent in the appearance of an injection-molded product.

[0140] as the ester used for this invention — a carbon number — 20-40 — desirable — the aliphatic series monocarboxylic acid of 25-35, and a carbon number — 20-40 — it is ester of the aliphatic series monohydric alcohol of 25-35 preferably.

[0141] As an example of the above-mentioned monocarboxylic acid, a BURISHIN acid, a RAKUSERU acid, etc. are mentioned in the montanoic acid, melissic acid, and SEROCHIN case. As an example of monohydric alcohol, MONCHIRU alcohol, melissyl alcohol, RAKUSHIRU alcohol, ceryl alcohol, buri sill alcohol, etc. are mentioned.

[0142] Since homogeneity kneading is made to attain, these are very excellent also as surface coating matter of said protection-from-light nature matter, while raising the fluidity of thermoplastics. Furthermore, if it uses for surface coating as said wireless and an organic nucleating agent, or one dispersant of these, the effectiveness which was excellent in versatility, such as scattering prevention, bleed out prevention, improvement in homogeneity dispersibility, and improvement in a resin fluidity, will be demonstrated.

[0143] the amount of surface coating of the surface coating matter of these protection-from-light nature matter — the protection-from-light nature matter 100 weight sections, such as carbon black, titanium oxide, or an aluminium powder, — receiving — the 0.1 - 100 weight section — desirable — 0.5 - 80 weight section — more — desirable — 1 - 60 weight section — especially — desirable — 2 - 50 weight section — it is 5 - 40 weight section most preferably. Covering effect is hardly demonstrated for the amount of covering under in the 0.1 weight section. While it will pass if the amount of covering exceeds the 100 weight sections, and generating of bleed out increases in the time, as a result of generating a slip with resin and a screw and changing discharge quantity, the dimension of an injection-molded product and the variation of thickness become large, and utilization is difficult.

[0144] The amount of total sulfur in the above-mentioned sum total protection-from-light nature matter (ASTM D-1619) 1.0% or less, desirable — 0.8% or less — especially — desirable — 0.5% or less — most — desirable — It is 0.3% or less. Especially a part for free sulfur preferably 0.05% or less 0.1% or less 0.01 or less most — desirable — 0.005 or less — it is — an aldehyde compound content — 0.2% or less — desirable — It is 0.01% or less most preferably 0.05% or less especially preferably 0.1% or less. Since it will have a bad influence on the photograph nature of sensitive material if the content of these matter is not held down to below a constant rate, cautions are required.

[0145] furthermore, since cyanides also has a bad influence on the photograph engine performance of photosensitive material, the weight of the protection-from-light nature matter is received in the amount of hydrogen cyanides which carried out the quantum by — pyrazolone absorption spectrometry method at the 4-pyridine carvone time Value converted per ppm 50 ppm or less — desirable — 20 ppm or less — especially — — desirable — 10 ppm the following — most — desirable — 5 ppm They are the following protection-from-light nature matter.

[0146] In this invention, the protection-from-light nature matter for coloring may be added in the thermoplastics constituent which constitutes the injection-molded product of this invention, and you may color translucent or opaquely. Since injection-molding nature is improved, coloring failure of resin and BUTSU stop being conspicuous, an appearance becomes [protection-from-light nature improves by this, rigidity becomes large, and] beautiful and commodity value goes up, it is desirable. Furthermore, by coloring the body of a container, and a container lid with the container for photographic-film cartridges, since it can use for discernment of the class of photosensitive material in opacity or a translucent or transparent container, it is desirable. As protection-from-light nature matter for coloring, there are a color, a color pigment, white pigments, metal powder, a metal fiber, a metal flake, carbon black, etc.

[0147] Next, the example of representation of the protection-from-light nature matter for coloring according to color is given.

Black; Whites, such as carbon black, iron black (tri-iron tetraoxide), a graphite (graphite), mineral black, and aniline black; Yellow, such as titanium oxide, a calcium carbonate, a mica, a zinc white, clay, a barium sulfate, a calcium sulfate, antimony white, the white lead, a lithopone, and a magnesium silicate; Titan yellow, Synthetic Ochre, chrome yellow, chromium titanium yellow, a disazo pigment, a bat pigment, a kino FUTAREN pigment, isoindolinone, zinc yellow, cadmium yellow, ocher the pigment yellow L, Hansa yellow 3G grade [0148] Red; Red ocher, a disazo pigment, the Bell Wren pigment, a monoazo lake pigment, A disazo condensation pigment, cadmium red, Bon Red 2B, carmine 6B, Blue, such as pyrazolone red, Lake Red C, minium, and Permanent Red 4R; Cobalt blue, Ultramarine blue, Berlin blue, a copper phthalocyanine blue, cyanine blue, indanthrene blue, Green, such as indigo and cyanine blue; Oxidization chrome green, titanium Green, Silver, such as zinc green, emerald green, cobalt green, pigment Green, Phthalocyanine Green, and cyanine Green; Although there are aluminium powder, aluminum paste, and tin powder Especially when securing protection-from-light nature, carbon black and iron black are cheap and it is desirable in respect of the photograph nature in which the

protection-from-light capacity for neither punctate coloring failure of resin nor BUTSU (foreign matter-like lump) to be conspicuous is excellent having the good antioxidizing synergistic effect etc.

[0149] When color-printing on a package object, a cartridge body, etc., white, gray, yellow, or coloring silver are desirable from points, such as **** of an appearance and printing. In the case of a film unit with the camera which is the injection-molded product for photosensitive material with which, and it is left under sunlight for a long period of time, or a desert is also used, the photograph film cartridge made of resin for APS, the spool for photographic films, and a lens etc., it is desirable independent or to use two or more kinds together and to color protection-from-light nature matter for coloring, such as white, silver, and yellow, the color of light reflex nature. [carrying out long duration use under sunlight]

[0150] By kneading to the thermoplastics of this invention, injection-molding nature is improved or the typical thing of dispersibility amelioration of the protection-from-light nature matter or the lubricant which can carry out improvement in slippage is illustrated below.

(1) Fatty-acid amide system lubricant (saturated fatty acid amide system lubricant)

** Behenic acid amide system lubricant; diamond mid KN (Nippon Kasei Chemical) etc.

** octadecanamide system lubricant; — an armor — the id — HT (LION fats and oils), ARUFURO S-10 (Nippon Oil & Fats), fatty-acid AMAMIDDO AP-1 (Nippon Kasei Chemical), AMAIDOS and AMAIDOT (Japanese east chemistry), a neutron -2 (Nippon Fine Chemical), etc.

(Hydroxy octadecanamide system lubricant)

** Palmitic-acid amide system lubricant; a neutron S-18 (Nippon Fine Chemical), AMAIDOP (Japanese east chemistry), etc.

** lauric-acid amide system lubricant; — an armor — the id — C (Akzo, LION), DAIYAMIDDO (Nippon Kasei Chemical), etc.

(Unsaturated fatty acid amide system lubricant)

** erucic-acid amide system lubricant; — ARUFURO P-10 (Nippon Oil & Fats), neutron-S (Nippon Fine Chemical), LUBROL (I-C-I), and a diamond — mid — L-200 (Nippon Kasei Chemical) etc.

** oleic amide system lubricant; — the AMO slip CP (Akzo, LION), a neutron (Nippon Fine Chemical), a neutron E-18 (Nippon Fine Chemical), AMAIDOO (Japanese east chemistry), and diamond mid O-200 and a diamond — mid — G-200 (Nippon Kasei Chemical), ARUFURO E-10 (Nippon Oil & Fats), fatty-acid AMAIDOO (Kao), etc.

[0151] (Bis-fatty-acid amide system lubricant)

** Methylenebis behenic acid amide system lubricant; diamond mid NK screw (Nippon Kasei Chemical) etc.

** Methylenebis octadecanamide system lubricant; diamond mid 200 screws (Nippon Kasei Chemical), Armowax (Akzo, LION), bis-AMAIDO (Japanese east chemistry), etc.

** Methylenebis oleic amide system lubricant; RUBURONO (Nippon Kasei Chemical) etc.

** Ethylene bis-octadecanamide system lubricant; AMO slip Electronic Broking Systems (Akzo, LION) etc.

** Hexa methylenebis octadecanamide system lubricant; AMAIDO 65 (Kawaken Fine Chemicals) etc.

** Hexa methylenebis oleic amide system lubricant; AMAIDO 60 (Kawaken Fine Chemicals) etc.

[0152] (2) Carbonic acid hydrogen system lubricant; a liquid paraffin, native paraffin, micro wax, synthetic paraffin, polyethylene wax (number average molecular weight is 6000 or less especially preferably 8000 or less preferably 10000 or less), a polypropylene wax (number average molecular weight is 6000 or less especially preferably 8000 or less preferably 10000 or less), a chlorinated hydrocarbon, fluoro carvone, etc.

(3) Fatty-acid system lubricant; a higher fatty acid (12 or more C is desirable and they are specifically a KABURON acid, stearin acid, oleic acid, an erucic acid, a palmitic acid, etc.), hydroxy fatty acid, etc.

(4) Ester system lubricant; the lower alcohol ester of a fatty acid, the polyhydric-alcohol ester of a fatty acid, polyglycol ester of a fatty acid, fatty alcohol ester of a fatty acid, etc.

(5) Alcoholic system lubricant; polyhydric alcohol, polyglycol, poly glycerol, etc.

[0153] Fatty-acid metal salt system lubricant (metallic soap); (6) A lauric acid, stearin acid, A caproic acid, a capric acid, a caprylic acid, a myristic acid, a succinic acid, a stearyl lactic acid, A benzoic acid, hydroxy stearin acid, a lactic acid, a phthalic acid, a ricinoleic acid, Carbon numbers, such as a naphthenic acid, oleic acid, a palmitic acid, and an erucic acid, 6-50 pieces, 10-40 compounds with metals, such as 10-30 higher fatty acids, lithiums, sodium, magnesium, calcium, strontium, barium, zinc, cadmium, aluminum, tin, and lead, are mentioned especially preferably. As a desirable thing with the work which neutralizes with catalyst residue, improves the photograph nature of photosensitive material, prevents generating of the rust of metal mold, and improves the dispersibility of the protection-from-light nature matter, they are magnesium stearate, calcium stearate, zinc stearate, magnesium oleate, etc., for example. Especially, as a desirable thing, it is calcium stearate and zinc stearate and zinc stearate is mentioned as most desirable thing.

[0154] (7) Silicone system lubricant; if it uses together with the protection-from-light nature matter, as a

result of making improvement in the dispersibility of the protection-from-light nature matter, and resin become cloudy and enlarging Hayes (ASTM D-1003) it not only demonstrating effectiveness, such as dimethylpolysiloxane of various grade and its denaturation object (Shin-etsu silicone, Toray Industries silicone), improvement in a resin fluidity [silicone oil / especially / various], and improvement in slippage, but, since unexpected effectiveness, such as improvement in tinting strength and improvement in protection-from-light nature, is demonstrated, it is desirable. Although the addition of various kinds of above lubricant is changed according to the class and the purpose of using resin or lubricant, it is 0.05 – 1.0 % of the weight most preferably 0.02 to 2.0% of the weight especially preferably 0.01 to 3.0% of the weight more preferably 0.005 to 4.0% of the weight 0.001 to 5.0% of the weight.

[0155] As mentioned above, the silicone system lubricant whose fluid improvement in resin, improvement in on the strength [physical], compaction of a molding cycle, coloring disposition superiors, and various kinds of effectiveness are on a protection-from-light disposition besides improvement in slippage and which does not have a bad influence on the photograph nature of photosensitive material is explained further in full detail below.

[0156] the dimethylpolysiloxane of various grade, and its denaturation object (Shin-etsu silicone —) Toray Industries silicone and a poly methylphenyl siloxane, carboxyl denaturation silicone, Olefin denaturation silicone, the polyether denaturation silicone which carried out conversion by the polyethylene glycol or the polypropylene glycol, An olefin / polyether denaturation silicone, amide denaturation silicone, It is the silicone system oil containing siloxane association which denaturalized, such as poly dimethylsiloxane, amino denaturation silicone, carboxyl denaturation silicone, alpha-methyl-styrene denaturation silicone, epoxy denaturation silicone, amino denaturation silicone, and alcoholic denaturation silicone.

[0157] It is rare among this silicone system oil to have a bad influence on the photograph nature of photosensitive material, and when [with the large slippage effectiveness] it applies to especially the injection-molded product for photosensitive material, desirable things are olefin denaturation silicone, amide denaturation silicone, poly dimethylsiloxane, polyether denaturation silicone, an olefin / polyether denaturation silicone, and carboxyl denaturation silicone.

[0158] This silicone system oil can raise the physical reinforcement of an injection-molded product, can raise surface hardness, can shorten a molding cycle, can improve coefficient of friction, can reduce a sliding friction, and can obtain the injection-molded product for photosensitive material which has the beautiful appearance which neither a welt line nor a short shot generates, and the property which was excellent in the small camera fitness of the film winding-up resistance excellent in dimensional accuracy, abrasion resistance, or damage resistance. Moreover, the fall of the gloss by sliding can be prevented and ***** for photosensitive material which has a beautiful appearance can be obtained.

[0159] The range of 1000 to 100000 centistokes is desirable especially desirable, and the above-mentioned silicone system oil has [the viscosity in ordinary temperature] the most preferably good thing of the hyperviscosity of 5000 to 30000 centistokes 3000 to 60000 centistokes. Although an addition changes with a class and purposes of use, it is 0.01 – 4.0 % of the weight preferably 0.005 to 5.0% of the weight. Furthermore, it is 0.05 – 1.5 % of the weight especially preferably 0.03 to 3.0% of the weight preferably.

[0160] Silicone system lubricant may be used independently, may be used by two or more kinds, or may be used together with other lubricant or a plasticizer. The effectiveness of such silicone system oil addition is as follows.

(1) Improve the fluidity of resin, make the motor failure of a screw small, and prevent melt fracture generating.

(2) Even if it does not add lubricant, such as a fatty-acid amide which carries out bleed out and becomes white powder, slippage is securable enough.

(3) An injection-molded product is made to become cloudy and protection-from-light capacity can be improved.

(4) The physical reinforcement of an injection-molded product can be improved.

(5) The surface hardness of an injection-molded product is raised and abrasion resistance and damage resistance can be improved.

[0161] It is desirable to prevent heat deterioration prevention of the thermoplastics which is [thermoplastic elastomer olefin / polyacetal resin, polyolefin resin,] easy to heat-deteriorate, and generating of the pyrolysis nature matter (aldehyde compound etc.) which has a bad influence on the photograph nature of photosensitive material in the injection-molded product for photosensitive material of this invention, and to add one or more kinds of antioxidizing matter for the purpose, such as improvement in photograph nature. By adding one or more kinds of antioxidizing matter, such as an anti-oxidant and a radical trapping agent, and a hydrotalcite compound, an antioxidizing synergistic-effect agent, the heat deterioration and the pyrolyses of

an additive, such as thermoplastics, lubricant, a fatty acid, an organic nucleating agent, and an interface slippage agent, are prevented, and the fluidity of a thermoplastics constituent can change remarkably or it can prevent that BUTSU (foreign matter-like lump) occurs. Moreover, generating of the pyrolysis goods (aldehyde etc.) which have a bad influence on the photograph nature of photosensitive material can be prevented.

[0162] It is desirable to add the various well-known compounds which make the amount which does not have a bad influence on the photograph nature of photosensitive material carry out reduction stabilization, carry out reaction stabilization, or carry out adsorption stabilization of the pyrolysis goods (aldehyde etc.), for example, a hydrazine compound, a urea compound, etc. The amount of the aldehyde measured by the acetylacetone method in the injection-molded product for photosensitive material can maintain 150 ppm or less of 300 ppm or less of 500 ppm or less of photograph nature good by making it 75 ppm or less most preferably especially preferably. However, if 50 ppm or less are possible in the content in the injection-molded product for photosensitive material of the aldehyde which has a bad influence to an offensive odor and the body, it should be made to bring a substantial content close to 0.

[0163] One or more sorts of especially additions of a desirable antioxidant are preferably added especially 0.02 to 0.3% of the weight 0.01 to 0.45% of the weight 0.005 to 0.7% of the weight 0.001 to 1.0% of the weight in the antioxidizing matter. There is no addition effectiveness that an addition is less than 0.001 % of the weight, and it only becomes an increase of kneading cost. Moreover, if an addition exceeds 1.0 % of the weight, while having a bad influence on the photograph nature using oxidation / reduction operation of photosensitive material, bleed out will be carried out on the surface of an injection-molded product, and an appearance will be worsened. Furthermore, a plate out is carried out to a metal mold front face, the appearance of an injection-molded product is worsened, or emitting smoke increases and the environment of an injection-molding site is worsened.

[0164] There are an anti-oxidant, a radical trapping agent, a hydrotalcite compound, and an antioxidizing synergistic-effect agent in such antioxidizing matter. Below, the example of representation of the typical antioxidant of the antioxidizing matter is illustrated.

(b) phenolic antioxidant; — vitamin E (tocopherol) and a tocopherols dimer (the alpha-tocopherol —) A 6-tert-butyl-3-methyl FENIRU derivative, 2 and 6-G tert-butyl-P cresol, 2 and 2'-methylenebis (4-ethyl-6-tert-butylphenol), 4 and 4'-butylidenebis (6-tert-butyl-m-cresol), 4 and a 4'-thio screw (6-tert-butyl-m-cresol), 4 and 4'-dihydroxydiphenyl cyclohexane, An alkylation bisphenol, a styrene-ized phenol, 2 and 6-G tert-butyl-4-methyl phenol, n-octadecyl-3-(3' and 5' - G tert-butyl -4'-hydroxyphenyl) pro PINETO, 2 and 2'-methylenebis (4-methyl-6-tert-butylphenol), 4 and a 4'-thio screw (3-methyl-6-tert-butyl FENIRU), 4 and 4'-butylidenebis (3-methyl-6-tert-butylphenol), Stearyl-beta (3 and 5-G 4-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate, 1, 1, and 3-tris (2-methyl-4 hydroxy-5-tert-buthylphenyl) butane, 1, 3 -5 trimethyl-2, 4 and 6-tris (3 and 5-G tert-butyl -4 hydroxybenzyl) benzene, and tetrakis [methylene -3 (3' and 5' - G tert-butyl -4'-hydroxyphenyl) propionate] methane, etc.

[0165] (b) Ketone amine condensed system anti-oxidant; the polymerization object of 2, 6-ethoxy -2 and 4-trimethyl-1 and a 2-dihydroquinoline, 2, 2, 4-trimethyl-1, and a 2-dihydroquinoline, a trimethyl dihydroquinoline derivative, etc.

[0166] (c) allylamine system anti-oxidant; — a phenyl-alpha-naphthylamine, an N-phenyl-beta-naphthylamine, an N-phenyl-N'-isopropyl-P-phenylenediamine, and N — a -N'- diphenyl-P-phenylenediamine and N-N'-G beta-naphthyl-P-phenylenediamine, N-(3'-hydroxy butylidene)-1-naphthylamine, etc.

[0167] (d) Imidazole system anti-oxidant; zinc salt of 2-mercapto benzimidazole and 2-mercapto PENZO imidazole, 2-mercaptomethyl benzimidazole, etc.

[0168] Phosphite system antioxidant; (e) Alkylation allyl compound phosphite, Tris (monochrome and/or dinonylphenyl) phosphite, cyclic-neopentane-tetraibis (2 and 6-G tert-butyl-4-methylphenyl) phosphite, A diphenyl isodecyl FOSU fight, tris (nonylphenyl) phosphite, The Tori (nonylphenyl) FOSU fight, 2 and 2-methylenebis (4 and 6-G tert-buthylphenyl) octylphosphite, tris (2 and 4-G tert-buthylphenyl) phosphite, a triphenyl FOSU fight, etc.

[0169] Thiourea system anti-oxidant; (Passing) A thiourea derivative, 1, 3-screw (dimethylaminopropyl)-2-thiourea, etc.

[0170] (g) Anti-oxidant; CHIOJIPUROBION acid dilauryl useful to air oxidation in addition to this etc.

[0171] The example of representation of the most desirable HINDATO phenolic antioxidant to this invention which also has the unexpected effectiveness of coloring in light and raising protection-from-light capacity is shown below. 1, 3, and 5-trimethyl — 2, 4, and 6-tris (3, 5-G tert-butyl-4-hydroxybenzyl) benzene — Tetrakis [methylene-3-(3'.5' - G tert-butyl -4'-hydroxyphenyl) propionate] methane, octadecyl - 3 and 5 - G tert 1 butyl-4-hydroxy-hydronalium cinnamate — 2, 2', 2'-tris [(3, 5-G tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionyloxy] ethyl isocyanurate, 1, 3, and 5-tris (4-tert-butyl-3-hydroxy-2 and 6-G methylbenzyl]

isocyanurate —) Tetrakis (2, 4-G tert-buthylphenyl) 4, 4'-BIFENI range phosphite, 4 and 4'-thio screw - (6-tert-butyl-O-cresol), 2 and 2'-thio screw - (6-tert-butyl-4-methyl phenol), Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-buthylphenyl) butane, 2 and 2'-methylenebis - (4-methyl-6-tert-butylphenol), 4 and 4'-methylenebis - (2, 6-G tert-butylphenol), 4 and 4' butylidenebis - (3-methyl-6-tert-butylphenol), 2, 6-G tert-butyl-4-methyl phenol, the 4-hydroxy methyl -2, 6-G tert-butylphenol : 2, 6-G tert-4-n-butylphenol, 2, 6-screw (2'-hide ROKISHI -3'-tert-butyl-5-methylbenzyl)-4-methyl phenol, 4 and 4'-methylenebis - (6-tert-butyl-O-cresol), A 4 and 4'-butylidene screw (6-tert-butyl-m-cresol), 3, 9-screw [1 and 1-dimethyl-2-[beta-(3-t-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl) propionyloxy] ethyl] tetraoxaspiro [2, 4, 8, and 10-] [5, 5] undecane, etc. are mentioned.

[0172] Also in an antioxidant which was mentioned above, a thing 120 degrees C or more has the preferably desirable melting point 100 degrees C or more. Moreover, using together with a phosphorus system antioxidant is effective. Furthermore, especially the thing for which a total of three or more kinds, at least one sort of a phosphorus system antioxidant, at least one sort of a hindered phenolic antioxidant, and at least one sort of water double salt compounds, such as a hydrotalcite compound, are used together is desirable again.

[0173] If the above-mentioned vitamin E (tocopherol) and tocopherols dimers (the alpha-tocopherol, the beta-tocopherol, 5, 7-dimethyl tocol, etc.) make the mold goods other than the outstanding antioxidizing operation color it yellow and are used together with protection-from-light nature matter, such as carbon black, they can demonstrate the unexpected effectiveness of raising protection-from-light capacity rather than the case of independent addition of protection-from-light nature matter, such as carbon black, and also raising dispersibility.

[0174] For this reason, even if it decreases the addition of the protection-from-light nature matter 10% or more, it becomes possible to obtain the injection-molded product which has protection-from-light nature equivalent to the case of independent addition of protection-from-light nature matter, such as carbon black. Consequently, effectiveness, such as aggravation prevention of photograph nature, improvement in physical reinforcement, improvement in an appearance, and cost-of-materials reduction, is demonstrated, and it is desirable especially as an injection-molded product for photosensitive material of this invention.

[0175] the amount phenol mold antioxidant of macromolecules of low volatility [antioxidant / especially / desirable] (trade name Irganox 1010, Irganox 1076, TopanolCA, Ionox 330 grade), and JIURARIRU thio — a jib — they are ROPIONETO, distearyl thiopropionate, dialkyl phosphate, etc.

[0176] Since especially the antioxidizing effectiveness will be demonstrated if it uses together with a phenolic antioxidant, a phosphorus system anti-oxidant, and carbon black, it is desirable. In addition, the various antioxidants indicated by 794-799 pages of a plastics data handbook (KK Kogyo Chosakai Publishing issue), The various antioxidants indicated by 327-329 pages of the collection (KK chemical-industry company) of plastics additive data, PLASTICS AGE ENCYCLOPEDIA advance theory The various antioxidants indicated by 211-212 pages of 1986 (KK plastics age) so that it may not have a bad influence on the photograph nature of photosensitive material It is possible to choose and use a class and an addition.

[0177] As a combination of two or more sorts of antioxidants Put a metaphor together as a hindered phenolic antioxidant and a pentaerythritol phosphite compound system antioxidant. The combination of a hindered phenolic antioxidant and a JI organic pentaerythritoldiphosphite compound system antioxidant, The combination of a hindered phenolic antioxidant and a phosphite system antioxidant etc., There are some which were chosen from an alkylation mono-phenolic antioxidant, an alkylation polyhydric-phenol system antioxidant, an organic phosphite compound system antioxidant and an organic phosphite system antioxidant, this either, or two or more kind combination.

[0178] Although hindered ***** tends to heat-deteriorate in these, improve the dispersibility of the protection-from-light nature matter, and catalyst residue is neutralized. The heat deterioration of fatty-acid metal salts, such as zinc stearate which prevents ***** of the rust of the metal facility which improves photograph nature for photosensitive material, or contains the iron of metal mold, and calcium stearate, can be prevented. Decreasing generating of BUTSU sharply, or especially since the photograph nature of photosensitive material can be made it not only can to do, but to improve, it is desirable.

[0179] Since that the melting point which is the example of representation of a free radical chain terminator uses together and uses especially preferably at least one sort of said HINDATO phenolic antioxidant 120 degrees C or more and at least one sort of the phosphorus system antioxidant which is a peroxide decomposition agent 100 degrees C or more can heighten the heat deterioration prevention effectiveness of resin or an additive, without worsening photograph nature, it is desirable.

[0180] There are few bad influences to the photograph nature of photosensitive material, and the point of having the property which was excellent in many — there being few pyrolyses and there being also little bleed out by the passage of time — to molecular weight is 500 or more antioxidants most preferably 400 or more

especially preferably 300 or more 200 or more also in resin melting temperature (130–400 degrees C).

[0181] As most desirable antioxidant to make it contain in the injection-molded product for photosensitive material of this invention On various kinds of hindered phenolic antioxidants and a twist concrete target, for example, tetrakis [methylene-3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] methane, There are n-octadecyl-3-(4'-hydroxy-3'5'-G t-butylphenol) propionate, tris-(2, 4-G t-buthylphenyl) phosphite, 1 and 3, 5-tris-(2 - butyl-4-hydroxy-5-G t-butyl) butane, etc.

[0182] As a radical trapping agent which can be made to contain in the injection-molded product for photosensitive material of this invention For example, 1 and 1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, 1,3,5-triphenyl FERUDAJIRU, 2-2, 6 and 6-tetramethyl-4-piperidone-1-oxyl, N -(3-N-oxy-ANIRINO-1 and 3-dimethyl butylidene)- Aniline oxide, High valence metal salts, such as a ferric chloride, a diphenyl picryl hydrazine, A dibutyl picryl hydrazine, a diphenylamine, hydroquinone, t-butyl catechol, dithio benzoyl disulfide p.p'-JITORIRU trisulfide, a benzoquinone derivative, a nitro compound, a nitroso compound, etc. can be mentioned.

[0183] Especially the thing for which hydroquinone is used also among these is desirable. Moreover, the above-mentioned radical trapping agent may be used independently, or can also use some kinds together. It is also desirable to use together one or more sorts of further various kinds of antioxidants and antioxidizing synergistic-effect agents, and an antioxidant.

[0184] By using together with one or more sorts of the above-mentioned anti-oxidant, a radical trapping agent, or a hydrotalcite compound, an antioxidizing synergistic-effect agent prevents the heat deterioration and the pyrolysis of resin or the additives (lubricant, an antistatic agent, an organic nucleating agent, a dripproof agent, compatibilizer, etc.) of low molecular weight, and the fall of physical reinforcement and the fluidity of resin can change remarkably, or it can prevent that gate plugging and the short shot of metal mold, and BUTSU occur. Generating of the pyrolysis matter (aldehyde etc.) which furthermore has a bad influence on photosensitive material is prevented. As an antioxidizing synergistic-effect agent which carries out such an operation, there are a phosphoric acid, a citric acid, a phosphoric-acid compound, a citric-acid compound, etc. A phosphoric-acid metal salt and a citric-acid metal salt are especially desirable.

[0185] In the injection-molded product for photosensitive material of this invention, neutralize catalyst residue or Defang the matter which absorbs halogenated compounds, such as a hydrochloric acid, and has a bad influence on photograph nature, or The hydro site compound represented below in order to prevent resin burning failure etc., and fatty-acid metal salts or these either — at least — 0.001 – 5.0 % of the weight — desirable — 0.005 – 4.0 % of the weight — it adds 0.02 to 2.0% of the weight most preferably 0.01 to 3.0% of the weight especially. at less than 0.001 % of the weight, the addition effectiveness is not demonstrated but it only becomes an increase of kneading cost — there is no addition effectiveness which increased even if it exceeded 5.0 % of the weight, and it becomes a weld line or not only generating of BUTSU but a cost rise.

[0186] For a hydrotalcite compound, a general formula is $MX RY \cdot (OH)_{2x+3y-2z} (A)_z$ and $aH_2 O$ (M are double salt Mg, calcium, or Zn and R are shown for CO_3 or HPO_4 , x, and y, z and a by Fe, and aluminum, Cr, or A is indicated to be by positive-number).

[0187] When the concrete example of representation is shown, it is Mg_6 aluminum₂ $(OH)_{16}CO_3$ and $4H_2 O$, Mg_8 aluminum₂ $(OH)_{20}CO_3$ and $5H_2 O$, and Mg_5 aluminum₂ $(OH)_{14}CO_3$ and $4H_2 O$, Mg_{10} aluminum₂ $(OH)_{22} (CO_3)_2$ and $4H_2 O$, and Mg_6 aluminum₂ $(OH)_{16}HPO_4$ and $4H_2 O$, calcium₆ aluminum₂ $(OH)_{16}CO_3$ and $4H_2 O$, and Zn_6 aluminum₂ $(OH)_{16}CO_3$ and $4H_2 O$, and $Mg_{4.5}$ aluminum₂ There are $(OH)_{13}$, $3.5H_2 O$, etc.

[0188] or a general formula — $M (1-X)Al_x \cdot (OH)_2 X_x/n$, and $mH_2 O$ — {— however, M shows alkaline earth metal and Zn among a formula. X shows the anion of n^{**} . And x, and m and n satisfy the following conditions.

$0 < x < 0$.

The refractive index expressed with the integer of $0 \leq m \leq 2n-1-4$ is the hydro tart site compound the range of whose measurement) is 1.40–1.55 in the oil immersion method of (Larsen. }

[0189] As an example of the anion of n^{**} expressed with X in the above-mentioned formula Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , HPO_4^{2-} , HBO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $Fe(CN)_6^{3-}$, $Fe(CN)_4^{4-}$, CH_3COC^- , and $C_6H_4(OH)COO^-$ it is .

[0190] A desirable example is shown below.

$Mg_{0.7}$ aluminum_{0.3} $(OH)_2$ () [CO_3] 0.15.0.54 $H_2 O$ $Mg_{0.67}$ aluminum_{0.33} $(OH)_2$ 0.165 (CO_3) and 0.54 $H_2 O$ $Mg_{0.67}$ aluminum_{0.33} $(OH)_2$ 0.155 (CO_3) and 0.54 $H_2 O$ $Mg_{0.6}$ aluminum_{0.4} (OH) — 2 0.2 (CO_3) and 0.54 $H_2 O$ $Mg_{0.75}$ aluminum_{0.25} $(OH)_2$ 0.125 (CO_3) and 0.54 $H_2 O$ $Mg_{0.83}$ aluminum_{0.17} $(OH)_2$ 0.085 (CO_3) and 0.54 $H_2 O$ etc. — [— 0191] A hydrotalcite compound which was mentioned above may be a natural product, or may be synthetic compounds. These hydrotalcite compounds are using magnesium, aluminum, etc. as the principal component, and it has a bad influence on the photograph nature of photosensitive material, or they are

excellent in the capacity which adsorbs halogenation ion, such as a chlorine ion considered to be the cause of rusting of the metal used for the making machine, and defangs it. What carries out adsorption stabilization of the matter which furthermore has a bad influence on photograph nature, such as a monomer in thermoplastics and volatile matter in [various] an additive, is presumed. As the concrete synthetic approach of a hydrotalcite compound, the well-known approach currently indicated by JP,46-2280,B, JP,50-30039,B, etc. can also be used, for example.

[0192] It is usable, without the above-mentioned hydrotalcite compound being especially desirable, and being restricted to the crystal structure and crystal particle diameter in this invention. As a natural article of a hydrotalcite compound, there are a hydro talc stone, a stichtite, a pie ROO light, etc. These hydrotalcite compounds may be used independently, or two or more sorts may use them, mixing.

[0193] It is desirable to use together with the various antioxidants and the various fatty-acid metal salts which were especially mentioned above in respect of the improvement in dispersibility of the protection-from-light nature matter and a hydrotalcite compound, without worsening photograph nature. Moreover, in order to raise workability, such as injection molding, especially physical properties, etc., especially preferably, secondary [an average of] particle diameter is 5 micrometers or less, and 20 micrometers or less of 10 micrometers or less of BET specific surface areas are below 40m² / g, especially 30m² / g preferably below 50m² / g.

[0194] Since processing a hydrotalcite compound by the surface coating matter in this invention, and using raises dispersibility, it is desirable. By carrying out surface coating, the dispersibility thru/or compatibility over resin improves further, and physical reinforcement's [injection-molding fitness,] improves.

[0195] As an example of such surface coating matter, although surface coating matter [of the above-mentioned protection-from-light nature matter] (1) - (20) etc. can be used especially a desirable thing has the work which is made to defang the catalyst residue and heavy metal which have a bad influence on the photograph nature of photosensitive material, or prevents generating of rust — for example Lauryl acid soda, a lauryl acid potassium, oleic acid soda, an oleic acid potassium, Oleic acid calcium, magnesium stearate, sodium stearate, Zinc stearate, a stearin acid potassium, PAL thymine acid soda, a PAL thymine acid potassium, The metal salts of higher fatty acids, such as capric-acid soda, a capric-acid potassium, myristic-acid soda, a myristic-acid potassium, linolic acid soda, and potassium linoleate, can be illustrated.

[0196] Moreover, a lauryl acid, a PAL thymine acid, oleic acid, stearin acid, a capric acid, The higher fatty acids represented by a myristic acid, linolic acid, etc.; Calcium dodecylbenzenesulfonate, Organic sulfonic-acid metal salts, such as sodium dodecylbenzenesulfonate; Isopropyl TORIIME stearoyl titanate, Isopropyl tris (dioctylpyrophosphate) titanate, Tetra-isopropyl screw (dioctyl phosphite) titanate, vinyltriethoxysilane, The various lubricant of coupling agents, such as gamma methacryloxypropyltrimethoxysilane and gamma glycidic oxy-propyltrimethoxysilane, higher-fatty-acid amides, higher-fatty-acid ester, silicone, and waxes etc. can be illustrated.

[0197] adding the water solution of the alkali-metal salt of a higher fatty acid to the bottom of stirring at the place in the condition that the surface coating by these surface coating matter suspended the hydrotalcite compound in warm water — or hydrotalcite compound powder can be performed by dropping the solution of a higher fatty acid, and the diluent of a coupling agent under stirring with mixers, such as a Henschel mixer.

[0198] although the amount of these surface coating matter makes a selection change suitably — hydrotalcite compound the 100 weight sections — receiving — the about 0.01 to 50 weight section — desirable — 0.05 - 35 weight section — especially — desirable — 0.1 - 20 weight section — 0.5 - 10 weight section extent is most preferably suitable. Unless the main point of this invention is furthermore spoiled, impurities, such as other little metallic oxides, may also be included.

[0199] in order to make distribution of a hydrotalcite compound into fitness more furthermore — for example, one or more sorts, such as a higher fatty acid, fatty-acid amide system lubricant, silicone oil, a sorbitan fatty acid ester like sorbitan monostearate, and a glycerine fatty acid ester like glycerol monostearate, — a dispersant — carrying out — the inside of a resin constituent — 0.01 - 10 % of the weight of total quantities — desirable — 0.05 - 8 % of the weight — especially — desirable — 0.08 - 5 % of the weight — most — desirable — You may add 0.1 to 3% of the weight.

[0200] By using together with a hydrotalcite compound, aggravation prevention of photograph nature, the stability of injection molding, and the anticorrosive (it is also called rust proofing) effectiveness of an injection molding machine metallurgy mold improve, coloring of an injection-molded product and resin degradation are prevented, and also transparency is raised, a fall on the strength [physical] is prevented, and the operation which prevents generating of BUTSU by resin burning and generating of coloring failure improves in multiplication. Especially since photograph nature aggravation of photosensitive material does not almost have using together with one or more sorts of stabilizers chosen from the group which consists of a phenolic

antioxidant, a phosphorus (phosphite) system antioxidant, and a fatty-acid metal salt and the anticorrosive (it is also called rust proofing) effectiveness and the antioxidizing effectiveness of an injection molding machine metallurgy mold become large, it is desirable.

[0201] in this case — in order to make it not have a bad influence on the photograph engine performance of photosensitive material — the inside of the injection-molded product for photosensitive material — (1) a phenolic antioxidant — 0.0005 – 0.5 % of the weight — desirable — 0.001 – 0.4 % of the weight — especially — desirable — It adds 0.002 to 0.3% of the weight.

(2) 0.0005 – 0.5 % of the weight of phosphorus system antioxidants — desirable — 0.001–0.4 weight % — especially — desirable — It adds 0.002 to 0.1% of the weight.

(3) a hydrotalcite compound and fatty-acid metal salts (metal soap), or any these one or more sorts 0.001 – 5 % of the weight — desirable — 0.005 – 4 % of the weight — especially — desirable — It adds 0.01 to 3% of the weight.

[0202] and — (1)+(2)+ (3) a sum total content — 0.0015 – 6 % of the weight — desirable — 0.002 – 5 % of the weight — especially — desirable — 0.003 – 4 % of the weight — most — desirable — It is made to be contained in the injection-molded product for 0.005 – 3-% of the weight photosensitive material. Anyway, these additives are desirable also from the point that the thing which can prevent resin degradation and to do for minimal-dose addition does not worsen the photograph engine performance, prevents bleed out, and controls a cost rise.

[0203] Using together with a hydrotalcite compound not only demonstrates the same outstanding effectiveness as a hydrotalcite compound, but it explains preferably the fatty-acid metal salt (it is also called metal soap) which demonstrates the effectiveness as dispersibility of lubricant and the protection-from-light nature matter further.

[0204] As an example of representation of a fatty-acid metal salt, a lauric acid, stearin acid, a succinic acid, Higher fatty acids, such as a stearyl lactic acid, a lactic acid, a phthalic acid, a benzoic acid, hydroxy stearin acid, a ricinoleic acid, a naphthenic acid, oleic acid, a PAL thymine acid, and an erucic acid, A compound with metals, such as a lithium, sodium, magnesium, calcium, strontium, barium, tin, cadmium, aluminum, zinc, and lead, is mentioned. As a desirable thing, magnesium stearate, calcium stearate, a sodium stearate, zinc stearate, oleic acid calcium, zinc oleate, magnesium oleate, etc. are mentioned.

[0205] The name, the molecular formula, the condition, and the melting point of a typical fatty-acid metal salt which are marketed are shown in Table 5.

[0206]

[Table 5]

名称	分子式	状態	融点 (° C)
ステアリン酸バリウム	$\text{Ba}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$	白色微粉末	225 以上
ラウリン酸バリウム	$\text{Ba}(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})_2$	白色微粉末	230 以上
リシノール酸バリウム	$\text{Ba}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}(\text{OH})\text{COO})_2$	淡黄白色粉末	116 ~124
ナフテン酸バリウム	$\text{Ba}(\text{CnH}_{2n-1}\text{O}_2)_2$	淡黄色粘性固体	—
エチルヘキソイン酸バリウム	$\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$	微黄色粘性固体	—
ステアリン酸カルシウム	$\text{Ca}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$	白色微粉末	148 ~155
ラウリン酸カルシウム	$\text{Ca}(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})_2$	白色微粉末	150 ~158
リシノール酸カルシウム	$\text{Ca}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}(\text{OH})\text{COO})_2$	淡黄白色粉末	74~82
ステアリン酸亜鉛	$\text{Zn}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$	白色微粉末	117 ~125
ラウリル酸亜鉛	$\text{Zn}(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})_2$	白色微粉末	110 ~120
リシノール酸亜鉛	$\text{Zn}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}(\text{OH})\text{COO})_2$	淡黄白色粉末	94 ~102
2-エチルヘキソイン酸亜鉛	$\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$	無色粘稠液体	—
ステアリン酸鉛	$\text{Pb}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$	白色微粉末	105 ~112
二塩基性ステアリン酸鉛	$2\text{PbO}-\text{Pb}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$	白色微粉末	280 ~300 で分解
ナフテン酸鉛	$\text{Pb}(\text{CnH}_{2n-1}\text{O}_2)_2$	褐色鉛状物	—
ステアリン酸錫	$\text{Sn}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$	白色粉末	103 ~108
ステアリン酸マグネシウム	$\text{Mg}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$	白色微粉末	108 ~115

[0207] Moreover, one sort of an inorganic nucleating agent and an organic nucleating agent or two sorts or more can be added in the injection-molded product for photosensitive material of this invention. By adding one sort of an inorganic nucleating agent and an organic nucleating agent, or two sorts or more, surface hardness, rigidity, Izod impactive strength, abrasion resistance, etc. are improvable. Moreover, when it adds to the polyolefin resin of crystalline polymer especially gay polyethylene resin, the ethylene- α olefin copolymer resin, and the propylene- α olefin copolymer resin, transparency and injection-molding nature (cycle compaction, shaping failure reduction) can be improved in addition to the above-mentioned property.

[0208] The sum total content in one sort of an inorganic nucleating agent and an organic nucleating agent or two sorts or more of injection-molded products has 0.001 – 10 desirable % of the weight, its 0.005 – 8 % of the weight is more desirable, and its 0.01 – 5 % of the weight is the most desirable. There is no content effectiveness that a sum total content is less than 0.001 % of the weight, and it only becomes an increase of kneading cost. Moreover, if a sum total content exceeds 10 % of the weight, there will be no increase-in-quantity effectiveness and it will only become a cost rise.

[0209] Furthermore, in the case of an organic nucleating agent, the emitting smoke at the time of injection molding increases, and it carries out bleed out on the surface of an injection-molded product by the passage of time, and worsens an appearance. Furthermore it becomes face powder, adheres to the sensitization layer of photosensitive material, and comes to generate the problem which causes development inhibition.

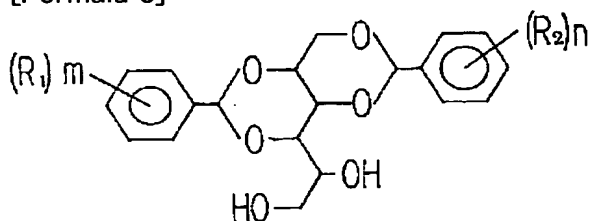
[0210] As an organic nucleating agent which can be used for this invention, it is alkylamine etc. at the condensate of the salt of a carboxylic acid, dicarboxylic acid, these salts and an anhydride, and an aromatic series sulfonic acid and ester, aromatic series phosphinic acid, aromatic series phosphonic acid, aromatic carboxylic acid, other aluminum salts, an aromatic series phosphoric-acid metal salt, the alkyl alcohol of carbon numbers 8–30, polyhydric alcohol, and an aldehyde, and a list.

[0211] When carboxylic acids are named generically including the derivative and the example of representation is given, in addition, an acrylic acid, A methacrylic acid, a maleic acid, boletic acid, an itaconic acid, a tetrahydrophthalic acid, Mesaconic acid, angelic acid, a citraconic acid, a crotonic acid, isocrotonic acid, A NAJIKKU acid, (the endo-cis-bicyclo [2, 2, 1] hept-5-en -2, 3-dicarboxylic acid), A maleic anhydride, an anhydrous citraconic acid, itaconic acid anhydride, a methyl acrylate, Methacrylic-acid butyl, an ethyl acrylate, ethyl methacrylate, butyl acrylate, Methacrylic-acid butyl, metaglycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, Maleic-acid monoethyl ester, maleic-acid diethyl ester, fumaric-acid monomethyl ester, Dimethyl fumarate ester, itaconic-acid diethyl ester, an acrylic-acid amide, Methacrylamide, the maleic-acid monoamide, maleic-acid diamide, a maleic-acid-N-monoethyl amide, Maleic-acid-N and N-diethyl amide, a maleic-acid-N-monobutyl amide, Maleic-acid-N and N-dibutyl amide, the fumaric-acid monoamide, fumaric-acid diamide, SUMARU acid-N-monoethyl amide, fumaric-acid-N, and N-diethyl amide, Fumaric-acid-N-monobutyl amide, fumaric-acid-N, and N-diethyl amide, Fumaric-acid-N-thing butyl amide, fumaric-acid-N, and N-dibutyl amide, Maleimide, maleic-acid monomethyl, maleic-acid dimethyl, a MATAKURIRU acid potassium, Acrylic-acid sodium, acrylic-acid zinc, Al Lil acid magnesium, Calcium acrylate, sodium methacrylate, an acrylic-acid potassium, A methacrylic-acid potassium, N-butylmaleimide, N-phenyl maleimide, chlorination MARENIRU, GURISHI gin maleate, maleic-acid dipropyl, an aconitine acid anhydride, a sorbic acid, etc. can be mentioned.

[0212] For example, the alkyl of carbon numbers 1-8 and alkoxy ** of R1 and R2 are halogens among p-tert-butylbenzoic acid aluminum, 1, 2 and 3, 4-JIBEN zylidene sorbitol, and the JI permutation benzylidene sorbitol compound {type expressed with ** 3, and each of m and n is 0-3, and it is $m+n \geq 1$. They are metal salts, such as calcium of} and a stearyl lactic acid, and magnesium.

[0213]

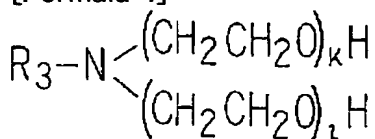
[Formula 3]



[0214] Moreover, N-(2-hydroxyethyl)- R3 is the alkyl group of carbon numbers 8-30 among the compound {type expressed with ** 4, such as a stearyl amine, and each of k and l is 0-10, and is $k+l \geq 1$. There are alkyl alcohol, such as metal salts, such as lithium salt of}, 1, and 2-hydroxy stearin acid, sodium salt, potassium salt, a calcium salt, and magnesium salt, stearyl alcohol, and lauryl alcohol, benzoic-acid soda, a benzoic acid, sebacic acid, etc.

[0215]

[Formula 4]



[0216] The example of representation of a desirable sorbitol compound is especially shown below in an organic nucleating agent.

di- sorbitolo-methylbenzylidene-p-methylbenzylidenesorbitoldi-(o-methylbenzylidene) sorbitolm-methylbenzylid (o-methylbenzylidene) ene-o-methylbenzylidenesorbitoldi-(o-methylbenzylidene) sorbitolhm-methylbenzylidene-p-methylbenzylidenesorbitol1 and 3-heptanyli denesorbitol 1-3, 2 and 4-diheptanylidenesorbitol 1-3, 2, 4-di(3-nonyl-1-3-pentenylidene) sorbitol1 and 3-cyclohexanecarbylidenesorbitol 1-3, 2 and 4-dicyclohexanecarbylidenesorbitol 1-3, and 2 and 4-di(p-methylcyclohexanecarbylidene) sorbitolAromatic hydrocarbon groups or derivatives thereof1 and 3-benzylidenesorbitol 1-3, 2 and 4-dibenzylidene-D-sorbitol 1-3, 2 and 4-di(m-methylbenzylidene) sorbitol 1-3, 2 and 4-di sorbitol 1-3, 2 and 4-di(p-hexylbenzylidene) sorbitol 1-3, 2 and 4-di(l-naphthalenecarbylid ene) sorbitol 1-3, (p-methylbenzylidene) 2 and 4-di sorbitol 1-3, 2 and 4-di(methylbenzylidene) sorbitol 1-3, 2 and 4-di(ethylbenzylidene) sorbitol 1-3, 2 and 4-di (phenylacetylidene) sorbitol 1-3, 2 and 4-di(methoxybenzylidene) sorbitol 1-3, 2 and 4-di (ethoxybenzylidene) sorbitol 1-3, 2 and 4-di (propylbenzylidene) sorbitol 1-3, 2 and 4-di(P-chlorbenzylidene) sorbitol 1-3, 2 and 4-di(P-methoxybenzylidene) sorbitol 1-3, 2 and 4-di (P-methylbenzylidene) (alkylbenzylidene) sorbitol 1-3, 2, 4-di(methylbenzylidene) sorbitolaluminumbenzoate [0217], etc. As the resin

with optimal also in the above-mentioned organic nucleating agent adding the desirable above-mentioned JIBEN zylidene sorbitol compound especially for this invention, it is polyolefine system resin, such as polypropylene regins, such as polyolefin resin, for example, gay polypropylene resin, and a propylene, alpha olefin copolymer (block type and random type) resin, low consistency gay polyethylene resin, high density gay polyethylene resin, straight chain-like polyethylene (ethylene and alpha olefin copolymer) resin, and ethylene propylene rubber resin.

[0218] Also in these, crystalline polyolefine system resin especially with high degree of crystallinity is desirable, and since the addition effectiveness of an organic nucleating agent is demonstrated effectively, degree of crystallinity is 90% or more of polyolefine system resin most preferably 80% or more especially preferably 70% or more 50% or more.

[0219] In addition, the concrete example of representation of the polyolefin resin mentioned above and various thermoplastic elastomer, and various compatibility-ized resin is shown below. There are high density gay polyethylene resin, semi-gross density gay polyethylene resin, low consistency gay polyethylene resin, gay polypropylene resin, a propylene and the alpha olefin copolymer resin, various ethylene copolymer resin, etc. in polyolefin resin as the example of representation.

[0220] The example of representation of various kinds of ethylene copolymer resin is shown.

(1) Ethylene-vinylacetate copolymer (hereafter) The resin (2) ethylene-propylene-rubber resin (3) ethylene-1-butene copolymer-resin (4) ethylene "EVA" - Butadiene copolymer-resin (5) ethylene-vinyl chloride copolymer-resin (6) ethylene-methyl-methacrylate copolymer (hereafter) The resin (7) ethylene-methyl-acrylate copolymer "EMMA" A resin (8) ethylene-ethyl-acrylate copolymer (It is hereafter called "EMA") (It is hereafter called "EEA") Resin (9) ethylene-acrylonitrile-copolymer resin (10) ethylene-acrylic-acid copolymer (henceforth "EAA") resin (11) ionomer resin (resin which constructed the bridge with metals, such as zinc, in the copolymerization object of ethylene and a partial saturation acid)

(12) Ethylene-alpha olefin copolymer (henceforth "L-LDPE") resin (13) ethylene-propylene-butene-1 of 3 yuan is coalesce resin etc. [0221]. The detail of the L-LDPE resin mentioned above is shown below. L-LDPE (Linear Low Density Polyethylene) resin is resin of energy saving and the low cost corresponding to the time of saving resources which are called the 3rd polyethylene resin and have the advantage of inside and a low consistency, high density, and both polyethylene resin, and high intensity. Ethylene and 3-13 carbon numbers of this resin are polyethylene system resin of structure with which it had short branching in the straight chain linear by 3-20, and the copolymer to which copolymerization of the 4-10 alpha olefins [5-9] was carried out especially preferably.

[0222] As a desirable alpha olefin, they are butene-1, a pentene -1, octene -1, a hexene -1, the 4-methyl-pentene -1, a heptene -1, and a 3-methyl-pentene in respect of physical reinforcement or cost. - The 1, 4, and 4-dimethyl-pentene -1, HEPUSEN -1, nonene -1, undecene -1, dodecen -1, and decene-1 grade are used. In this invention, the alpha olefins of desirable one are butene-1, a hexene -1, 4-methyl pentene -1, and octene -1, the content of these alpha olefins is 0.1-15-mol L-LDPE resin which is %, and a butene-1 content is [for the most desirable one, an alpha olefin is butene-1, and] 1-8-mol L-LDPE resin which is %.

[0223] The example of the L-LDPE resin of marketing which carried out polymerization manufacture with the conventional catalyst is shown below. NUC-FLX (UCC) ethylene butene-1 — coalesce resin: — with G resin Dow-Jones REXX (the Dow Chemical Co.), SUKUREA (DEYUPONKANADA), MAREKKUSU (Philips), SUTAMI REXX (DSM company), EKUSEREN VL (Sumitomo Chemical) Neo ZEKKUSU (Mitsui petrochemistry), YUKARON-LL (Mitsubishi Petrochemical), Nippon Oil RINIREKKUSU (Nippon Oil chemistry), NUC polyethylene-LL (Nippon Unicar), NIPOROMMU (TOSOH), A show REXX linear (Showa Denko), Ube polyethylene L (Ube Industries) The ethylene hexene -1, such as Idemitsu polyethylene L (Idemitsu petrochemistry), coalesce resin:TUFLIN (UCC), TUFTHENE (Nippon Unicar) etc. ethylene and 4 methyl pentene -1 Coalesce resin:ULTZEX (Mitsui petrochemistry) etc., the ethylene octene -1 — coalesce resin: — SUTAMI REXX (DSM company), Dow-Jones REXX (the Dow Chemical Co.), SUKUREA (DEYUPONKANADA), MORETEC (Idemitsu petrochemistry), etc.

[0224] Especially a desirable thing from the point of the balance of the improvement in physical on the strength, and injection-molding nature MFR (ASTM D-1238 E conditions of -88 and the temperature C of 190 degrees —) test load 2.16kgf — measurement — 2-80g / 10 minutes — desirable — 5-50g/— for 10 minutes A consistency (it measures by JIS K-6760) is 0.890 - 0.985 g/cm3. It is L-LDPE resin whose carbon number of 0.900-0.980g / 10 minutes, and an alpha olefin is 3-12 pieces preferably.

[0225] The detail of acid denaturation polyolefin resin is shown below. The molecular weight distribution which carried out polymerization manufacture using the single site catalyst are excellent in compatibility with the thermoplastics of 1.1-5, it is resin which also makes good recycle fitness and the dispersibility of the protection-from-light nature matter, and the denaturation polyolefin resin which carried out graft conversion

of polyolefin resin and the unsaturated carboxylic acid is said, for example, there are graft denaturation polyethylene resin, graft denaturation polypropylene resin, graft denaturation ethylene copolymer resin (EVA resin, EEA resin, L-LDPE resin, EMA resin, etc.), etc.

[0226] Especially the approach of carrying out graft conversion of the unsaturated carboxylic acid in denaturation polyolefin resin is not limited. A metaphor has the approach of an indication etc. in the approach of the indication to the approach of the indication to JP,43-27421,B ***** made to react in the state of melting, JP,44-15422,B to which it is made to react in the state of a solution, JP,43-18144,B which makes it react by the slurry regime, JP,50-77493,B which makes it react in the state of a gaseous phase.

[0227] Also in these approaches, since the melting kneading method for using an extruder is a simple and cheap approach on actuation, it is desirable. the amount of the unsaturated carboxylic acid used — a bond strength reservation sake — various polyethylene resin, various polypropylene resin, various polyolefine copolymer resin, polybutene -1 resin, the alpha olefin copolymer resin of Polly 4-methyl pentene-1 grade, and the polyolefin resin base polymer (the copolymer resin) 100 weight section — receiving — 0.01 - 20 weight section — it is 0.2 - 5 weight section preferably.

[0228] Organic peroxide etc. is used in order to promote the reaction of polyolefin resin and unsaturated carboxylic acid. As organic peroxide, for example Benzoyl peroxide, lauroyl peroxide, Azobisisobutyronitril, dicumyl peroxide, alpha, and alpha' screw (tert-butyl peroxide diisopropyl) benzene, 2, the 5-dimethyl -2, 5-di-tert-butyl peroxide hexyne, 2, the 5-dimethyl -2, 5-di-tert-butyl peroxide hexyne, Di-t-butyl peroxide, cumene HIDOROPA-oxide, t-butyl-hydroperoxide, Dicumyl peroxide, t-butyl peroxy laurate, t-butyl peroxybenzoate, 1, 3 screw (tert-butyl peroxide isopropyl) benzene, cumene hydroperoxide, There are inorganic peroxides, such as azo compounds, such as organic peroxide, such as di-t-butyl-diperoxyphthalate, t-BU **** par oxymaleic acid, and isopropanal PIRUPA-carbonate, and ASOBISU isobutyronitrile, and ammonium persulfate, etc.

[0229] These may be used in one sort or two sorts or more of combination. Especially a desirable thing is di-t-butyl peroxide [which has decomposition temperature between 170 degreeC-200 degreeC], G cumyl peroxide, 2, 5-dimethyl 2, 5 di-tert-butyl-peroxide hexane, 2, 5-dimethyl -2, 5 di-tert-butyl-peroxide hexyne, 1, and 3-screw (tert-butyl peroxide isopropyl) benzene. although especially the addition of these peroxides is not limited — the polyolefin resin 100 weight section — receiving — 0.005 - 5 weight section — it is 0.01 - 1 weight section preferably.

[0230] The example of representation of commercial acid denaturation polyolefin resin is shown below.

(1) The Nippon Oil chemistry KK The "N polymer" (2) Mitsui petrochemistry KK "ADMER" (3) Showa lightning KK The "ER RESIN" (4) Mitsubishi Kasei industry KK "NOVATEC-AP (5)" Mitsubishi Petrochemical KK "MODIC (6)" Nippon Unicar KK "NUC-ACE (7)" Ube Industries KK "UBE BOND (8)" TOSOH KK "Mel Seng M" (9) Sumitomo Chemical (11) Exxon companies, such as "holder in" (10) Mitsui and E. I. du Pont de Nemours Chemical KK "CMPS" "Dixon (12)" Toa Nenryo Kogyo KK "HA series (13)" Mitsui Toatsu Chemicals KK "MITSUI LONPLY" [0231] etc. The outline of the description of a L-LDPE resin manufacture process is shown below.

1) It is announced that the amount of energy required for a gaseous-phase method polymerization is small. The quality top is supposed that the single component which is easy to volatilize must be used for a comonomer, and receives constraint compared with a solution method. Recently, selection of a comonomer and the control width of face of molecular weight distribution are also seeming to become large. Especially when a single site catalyst (the example of representation is a metallocene catalyst) is used, it is a polymerization manufacturing method with large most desirable selection of a comonomer and control width of face of molecular weight distribution with good and photograph nature.

[0232] 2) The liquid phase polymerization method using a slurry method solvent is divided into slurry method and a solution method. since slurry method is a slurry (unusual appearance system) which uses a solvent, the solution in a reaction container can be produced with a comparatively compact facility from viscosity being low, and removal of a solvent is easy for it — etc. — there is an advantage. In order for a low-molecular-weight low consistency polymer to become a solvent, and for penetration and a solution to become hyperviscosity or for a polymer to swell and agglomerate about low consistency-ization on the other hand, a consistency is 3 0.930g/cm. The following L-LDPE production is restricted.

[0233] 3) The polymerization of a solution method solution method is performed in a solution. In order to maintain a solution condition, a reaction is performed at an elevated temperature. In respect of quality, the tolerance of the reduction in a consistency is wide, and it is C6. It is the optimal manufacture process for the above alpha olefin (4 methyl pentene -1, a hexene -1, octene -1, decene-1 grade) and copolymerization of ethylene. Moreover, it is the optimal also as a manufacture process of L-LDPE resin with a large alpha olefin

content (consistencies are 0.910 g/cm³ the following super-low consistency L-LDPE resin).

[0234] 4) Using the high pressure process process of the amelioration high pressure process former as it is, obtain L-LDPE resin with elevated-temperature high pressure with a Ziegler type catalyst or a metallocene catalyst, and the running cost is more expensive than above-mentioned (1) - (3). It is also called the high-pressure converting method.

[0235] The example of representation of various kinds of thermoplastic elastomer which has the work which raises the dispersibility of the protection-from-light nature matter of this invention or fibrous restoration photosensitive material, and raises the physical reinforcement of an injection-molded product is described below. Thermoplastic elastomer (the following, TRE, and display) When it divides roughly, a styrene system (it is henceforth displayed as SBC), an ester system (it is henceforth displayed as TPEE), An olefin system (it is henceforth displayed as TPO), a vinyl chloride system (it is henceforth displayed as TPVC), an amide system (it is henceforth displayed as TPAE), and crystallinity — there is a thing of various kinds of chemical structures, such as 1, 2 poly-butadiene systems (it is henceforth displayed as RB), an ionomer system, a fluorine system (it is henceforth displayed as F-TPE), an urethane system (it is henceforth displayed as TPU), and an isoprene system.

[0236] Commercial typical TPE is shown below. TPR (Uniroyal), TPNor Somel (E. Idu Pont de Nemours), Telcar.Estane (B. F.Goodrich Chemical), Vistaflex (Exxon Chemical), Visalon (EssoChemical), Pro-fax (Hercules), ET (Allied Chemical), Ren flex (Ren Plastics), Santoprene (Monsanto), Keltan-TP (Naamloze Verinootschap DSM), Uneprene (International Synthetic Rubber), Dutral TP (Montedison), Dutral TP (Montedison), S PUREN EPR (or Sumitomo TPE) (Sumitomo Chemical), MIRASUTOMA (Mitsui Petrochemical Industries), the JSR-thermostat run (Japan Synthetic Rubber), etc.

[0237] typical — main — a classification, manufacture manufacturer, and trade name of TPE are shown in Table 6.

[0238]

[Table 6]

分 類	硬 質 相	軟 質 相	製 造 会 社	商 品 名
スチレン系 TPE (SBC)	PS	BR または IR	Shell Chemical (シェルケミカル) Phillips Petroleum ANIC 旭化成 日本エラストマー 日本合成ゴム 電機化学 日本ゼオン	Kraton Cariflex TR Solprene Europrene SOLT タフブレン ソルブレン-T JsR TR 電化STR
		水素添加 BR	Shell Chemical (シェルケミカル)	Kraton G
オレフィン系 TPE (TPO)	PE または PP	IIR または EPDM	住友化学工業 三井石油化学工業 日本合成ゴム, 三菱 油化 Monsanto (三菱モン サント) 日本石油化学	住友TPE ミラストマー JSR -サーモラン 油化サーモラン Santoprene ソフトフレックス
塩ビ系 TPE (TPVC)	結晶PVC 他	非結晶PVC	住友ベークライト 三菱化成ビル 電気化学工業 信越ポリマー チッソ 東亜合成化学	スミフレックス サンブレーン ビニコンR EZ-800 エラスリット アロンエラスト
			E. I. Du Pont de Nemours	Aleryn
ウレタン系 TPE (TPU)	ウレタン構 造	ポリエステル または ポリエーテ ル	エム・ディー化成, 日本エラストラン 日本ポリウレタン 大日本インキ化学 武田薬品工業 日本オイルシール, 大日精化工業 三井日曹ウレタン	ベレセン エラストラン バラブレン バンデックス タケラック アイアンラバー レザミン ハイブレン
エステル系 T	ポリエステル	ポリエーテ ル	E. I. Du Pont de Nemours	Hytrel, 東レ・デュポン

PE (TPEE)			Akzo Chemie(大日本 インキ) 東洋紡績 General Electric(E PL)	Arnitel ペルブレン Lomod
アミド 系TPE (TPAE)	ポリアミド	ポリエーテ ル	Huls (ダイセルヒュ ルス) ATOCHM(東レ) Ems(大日本インキ化 学)	Vestamid (ダイア ミッド-PAE) PEBAX グリラックスA
その他 TPE	シンジオタ チック1,2B R	非結晶BR	日本合成ゴム	JSR RB
	トランス-1 .4-IR	非結晶IR	Polysar クラレイソブレンケ ミカル	TRANS-PIP トランス-ポリイ ソブレン
	金属カルボ キシレート イオンクラ スター	非結晶PE	E. I. Du Pont de Nem ours 三井・デュボンポリ ケミカル	Surlyn A ハイライン
	結晶ポリエ チレン	EVA または EEA	東洋曹達, 三井・デ ュボンポリケミカル , 日本ユニカー, 旭 化成, 住友化学, 三 菱油化	
	結晶ポリエ チレン	塩素化ポリ エチレン	昭和油化 大阪曹達 Dow Chemical	エラスレン ダイソラック Dow-CPE
	フッ素樹脂	フッ素ゴム	ダイキン工業	ダイエルサーモブ ラスチック

* The olefin system among the above-mentioned classifications, and urethane system TPE The foreign manufacturer was then excluded. Moreover, the inside of () of the column of a manufacturing company shows an import selling firm.

[0239] The detail of a styrene thermoplastic elastomer is shown below. The injection-molded product for protection-from-light nature photosensitive material which 1.3-8, and compatibility with especially desirable thermoplastics of 1.5-5 and other various conventional thermoplastics are not only excellent, but contains 1.1-10, and the styrene thermoplastic elastomer in which the dispersibility of the protection-from-light nature matter is excellent has the preferably desirable molecular weight distribution (weight-average-molecular-weight M_w / number average molecular weight M_n calculated by said GPC method) which carried out polymerization manufacture using the single site catalyst of this invention to especially this invention. Since the injection-molded product for coloring photosensitive material with little generating of the injection-molding failure which was excellent in dispersibility, physical reinforcement, and an appearance can be obtained if a styrene thermoplastic elastomer is used for the masterbatch resin pellets which contain especially the protection-from-light nature matter in high concentration, it is desirable.

[0240] When the resin constituent of a masterbatch resin pellet contains a styrene thermoplastic elastomer, the resin constituent for dilution — crystalline polymer (polyolefine system resin and polyacetal system resin —) polyamide system resin, polyvinylidene chloride system resin, and a line — amorphous nature resin (polystyrene system resin —), such as polyester system resin Even if it is polycarbonate system resin, polyvinyl alcohol system resin, polyvinyl chloride system resin, methacrylic acid type resin, or vinyl acetate system resin Or even if both resin is mixed, and recycle resin is mixed further, it becomes the coloring resin constituent for injection molding compatibility-ized good.

[0241] A styrene thermoplastic elastomer is the hydrogenation object of copolymers (especially preferably Brook copolymer), such as random of a styrene system monomer (hard segment) and other monomers (soft segment), such as a styrene system monomer, a monoolefin which may be copolymerized, or a diolefin, a block, and a graft, and these copolymers here.

[0242] In addition, as a styrene system monomer, they are styrene, alpha-chloro styrene, 2, 4-dichloro styrene, p-methoxy styrene, p-methyl styrene, p-phenyl styrene, p-divinylbenzene, and p. -(chloro methoxy)- Styrene, alpha methyl styrene, o-methyl-alpha methyl styrene, m-methyl-alpha methyl styrene, p-methyl-alpha methyl styrene, p-methoxy-alpha methyl styrene, etc. are mentioned. In these, styrene is mentioned especially preferably. As a diolefin, conjugated dienes, such as nonconjugated diene, such as a dicyclopentadiene, 1, 4-hexadiene, cyclo-octadiene, and methyl norbornene, or a butadiene, and an isoprene, are mentioned. Especially in these, a butadiene is desirable.

[0243] Moreover, as a monoolefin, a with a carbon numbers [of a propylene besides ethylene, butene-1, a hexene -1, the 3-methylbutene -1, 4-methyl pentene -1, a heptene -1, octene -1, and decene-1 grade] of three or more alpha olefin is mentioned, for example. Especially in these, ethylene and a propylene are desirable. There are the so-called ABA mold which a hard segment combines with the both ends of a soft segment as structure of a block copolymer, a multi-block type which has the repeat structure of both blocks, and a radial block type which both blocks combined with the radial. In a service temperature field, a polystyrene block forms the domain of a vitreous state, it distributes in the magnitude of dozens of nm in a segment, and the point constructing [physical] a bridge is formed by restraining a soft segment.

[0244] An approach with common knowledge of the suitable above-mentioned monomer appropriate for this styrene thermoplastic elastomer and a metaphor can be acquired by copolymerizing by radical polymerization methods, such as an anion living polymerization method, and a batch bulk-polymerization method, a continuation bulk-polymerization method, a suspension-polymerization method, a continuation solution polymerization method, an emulsion-polymerization method. Especially in this polymerization method, anion living polymerization is desirable, and in order to regulate the microstructure of a diene system polymer, generally an organolithium compound is used for an initiator. Moreover, there are the approach (successive polymerization method) of carrying out the polymerization of both the components to a target serially and the approach of combining a molecule by the post-coupling reaction of successive polymerization in a polymerization method, and a radial block type is manufactured by the approach of the latter which uses a polyfunctional coupling agent.

[0245] The content in a styrene system monomer of these other monomers, such as a styrene system monomer, a monoolefin which may be copolymerized, or a diolefin, is an amount of 2 - 8% of the weight of arbitration especially preferably 1.5 to 10% of the weight preferably one to 12% of the weight. If the content in a styrene system monomer of these other monomers, such as a styrene system monomer, a monoolefin which may be copolymerized, or a diolefin, is 1 - 12 % of the weight For example, the spool for photographic films with being used [much] under conditions whenever [low-temperature / below 0 degreeC], the cartridge for photographic films, An instant film unit, a camera body, a sheet photographic-film pack holder, The lack of impact strength when a photographic-film unit with the magazine for photographic films and a lens etc. falls from height of 30cm or more can be prevented. Moreover, even when it excels in abrasion resistance and saves photosensitive material further in the state of the prolonged seal for three months or more, it can prevent that fogging which has a bad influence on photograph nature by the passage of time increases, or sensibility rises partially.

[0246] As an example of this styrene thermoplastic elastomer, for example, the styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer resin which is the styrene-butadiene-styrene block copolymer resin and its hydrogenation object, The styrene-ethylene-butylene block copolymer resin which is the styrene-butadiene copolymer resin and its hydrogenation object, The styrene-ethylene-propylene block copolymer resin which is the styrene-isoprene copolymer resin and its hydrogenation object, It is the styrene-ethylene-propylene-styrene block copolymer resin which is the styrene-isoprene-styrene block copolymer resin and its hydrogenation object. The styrene-butadiene copolymer resin and especially its hydrogenation object are desirable in this styrene thermoplastic elastomer.

[0247] The trade name and manufacture meeting company name of a typical styrene thermoplastic elastomer are shown below. Kraton (or Califlex TR), Kraton G (or Elexar) (Shell Chemical), Solprene T (Phillips Petroleum), Europrene SOL T (ANIC), Solprene T (Petrochi), tough PUREN (Asahi Chemical), Solpren T, ASAPUREN T (Japanese elastomer), a chestnut allene (electrochemistry), JSR, SBR (Japan Synthetic Rubber), etc.

[0248] Moreover, what denatured the above-mentioned styrene thermoplastic elastomer with the styrene thermoplastic elastomer instead of the above-mentioned styrene thermoplastic elastomer may be used. Although what kind of approach may be used to denature a styrene thermoplastic elastomer, unsaturated carboxylic acid or its derivative can be denatured as a modifier, for example.

[0249] Partial saturation monochrome, such as unsaturated carboxylic acid, for example, an acrylic acid, a methacrylic acid, a maleic acid, the en DOBI cyclo [2.2.1]-5-heptene -2, 3-dicarboxylic acid (en DIKKU acid), a fumaric acid, a tetrahydrophthal acid, an itaconic acid, a citraconic acid, a crotonic acid, and isocrotonic acid, dicarboxylic acid or its derivative, for example, an acid, halide, an amide, imide, an anhydride, ester, etc. are mentioned. As an example of a derivative, chlorination MARENIRU, maleimide, a maleic anhydride, an en DIKKU acid anhydride, a methyl acrylate, a methyl methacrylate, an anhydrous citraconic acid, maleic-acid monomethyl, maleic-acid dimethyl, etc. are mentioned.

[0250] These modifiers are independent or can also be used together two or more sorts. Although the unsaturated carboxylic acid as the above-mentioned modifier or the content of the derivative changes also with classes of styrene thermoplastic elastomer and does not generally have *****, generally it is the amount of the arbitration of 0.1 - 10 % of the weight of abbreviation preferably about 0.1 - 15 % of the weight of abbreviation to a styrene thermoplastic elastomer. A denaturation styrene thermoplastic elastomer can be obtained by copolymerizing the above-mentioned raw material styrene thermoplastic elastomer, unsaturated carboxylic acid, or its derivative using known degeneration methods, such as a solution method or the solution kneading method.

[0251] The example of representation of various kinds of compatibilizers is shown below. In case it is going to discover the new property which is not in single thermoplastics, and the engine performance like the resin which combined the masterbatch thermoplastics, the thermoplastics for dilution, or these which blended with high concentration the thermoplastics and recycle thermoplastics with which a property differs from a compatibilizer even when it is of the same kind, virgin thermoplastics, and protection-from-light nature resin, it is the matter which can attain compatibility-ization. The loadings of the compatibilizer to the inside of the injection-molded product for photosensitive material of this invention have 0.5 - 45 desirable % of the weight, its 1 - 40 % of the weight is more desirable, especially its 2 - 35 % of the weight is desirable, and its 4 - 30 % of the weight is the most desirable.

[0252] In addition, improvement in physical reinforcement, the improvement in an appearance, and improvement in compatibility cannot be effectively attained as the loadings of these compatibilizers are less than 0.5 % of the weight. Moreover, if loadings exceed 45 % of the weight, rigidity will become inadequate, or there is a possibility of having a bad influence on photosensitive material, and since it is expensive, cost becomes high, and it becomes utilization difficulty economically.

[0253] There are a non-reaction type compatibilizer and a reaction type compatibilizer as compatibilizer. The concrete example of representation of a compatibilizer is shown below.

[The example of representation of a non-reaction type compatibilizer]

A styrene ethylene butadiene block copolymer-resin polyethylene polystyrene graft copolymer resin polyethylene polymethylmethacrylate graft copolymer resin polyethylene polymethylmethacrylate block copolymer-resin ethylene propylene diene copolymer Resin ethylene propylene rubber resin polystyrene, low consistency gay polyethylene graft copolymer resin polystyrene, and high density gay polyethylene graft copolymer resin hydrogenation styrene butadiene copolymer-resin styrene ethylene Butadiene Styrene resin styrene BU TAJIEN styrene copolymer-resin chlorination polyethylene resin polypropylene polyamide graft copolymer resin polypropylene ethylene propylene diene copolymer-resin poly SUCHIRE N polyacrylic acid ethyl graft copolymer resin polystyrene polybutadiene graft copolymer resin polystyrene polymethylmethacrylate block copolymer resin [0254] etc. [The example of representation of a reaction type compatibilizer]

a maleic-anhydride-ized ethylene propylene rubber resin maleic anhydride — the formation of a-izing styrene graft copolymer resin maleic-anhydride-ized styrene Butadiene Styrene resin maleic anhydride — the styrene ethylene Butadiene Styrene resin ethylene glycidyl methacrylate copolymer-resin ethylene glycidyl methacrylate styrene graft copolymer resin ethylene glycidyl methacrylate methyl methacrylate graft copolymer resin maleic-anhydride graft polypropylene copolymer resin [0255] etc. The example of representation of an internal and external commercial compatibilizer is shown.

Kroton G (presentation: Hydrogenation SBS, Hydrogenation SEBS and a mallein ghost, Shell)

Royaltuf (presentation: EPDM and styrene graft copolymer resin, mallein-ized EPDM, EPDM and acrylonitrile-copolymer resin, Uniroyal)

Modiper (MODIPA) (presentation: the block of the resin of two sorts of various kinds or graft copolymer resin, Nippon Oil & Fats)

Paraloid (presentation: mallein-ized EPDM, core shell type block copolymer resin, Rohm and Haas)

Reseda (REZEDA) (presentation: styrene methyl methacrylate graft copolymer resin, Toagosei)

Bond first (presentation: ethylene methacrylic-acid GURINIIRU copolymer resin, Sumitomo Chemical)

EXXelor (presentation: mallein-ized EPDM, EXXon Chem)

Tough tech (presentation: SBS, SEBS, its mallein ghost, Asahi Chemical)

Bennet (presentation: EVA-EPDM and polyolefine graft copolymer resin, High Tech Plastics)

Dylark (presentation: styrene maleic anhydride copolymer resin, ARCO)

REKUSU pearl (presentation: ethylene glycidyl methacrylate copolymer resin, Nippon Oil chemistry)

VMX (presentation: the EVA50 section the styrene 50 section a sinking-in polymerization, Mitsubishi Petrochemical)

(The cable address of SBS / styrene Butadiene Styrene resin)

The cable address of SEBS / styrene ethylene Butadiene Styrene resin

The cable address of EPDM / ethylene propylene diene copolymer resin

The cable address of EVA / ethylene-vinylacetate copolymer resin

[0256] in addition, the melt flow rate of the thermoplastics used together with a compatibilizer which was mentioned above — 3-100g from the point of short-shot generating prevention, weld line generating prevention, the improvement in an appearance, molding cycle compaction, and dimensional-stability reservation of an injection-molded product / 10 minutes — desirable — 5-80g / 10 minutes — especially — desirable — 10-60g/— they are 15-50g / 10 minutes most preferably for 10 minutes. The Measuring condition of this melt flow rate changes with classes of resin, and shows the main Measuring conditions in Table 7.

[0257] the case where especially heat capacities are the 2 double forward back of polystyrene resin, and large polyolefin resin — molecular weight distribution — 1.1-20 — desirable — 1.3-15 — more — desirable — 1.5-12 — especially — desirable — 1.8-10 — also by the case of 2.0-8 most preferably It is desirable that MFR measured on E conditions of ASTM D-1238 in order to secure the engine performance which was excellent the account of a top uses big thermoplastics. MFR — 5-100g / 10 minutes — desirable — 10-80g / 10 minutes — more — desirable — 12-70g / 10 minutes — especially — desirable — 15-60g/— they are 17-50g / 10 minutes most preferably for 10 minutes.

[0258]

[Table 7]

樹脂の種類	ASTM D 1238-88 の測定条件	温 度 (° C)	ピストン 荷重(kg)
ホモポリエチレン樹脂	ASTM D 1238-88 E条件	1 9 0	2. 1 6
エチレン共重合体樹脂 (エチレン- α - オレフィン共重合体樹脂)	ASTM D 1238-88 E条件	1 9 0	2. 1 6
熱可塑性樹脂エラストマー	ASTM D 1238-88 E条件	2 3 0	2. 1 6
ホモポリプロピレン樹脂	ASTM D 1238-88 L条件	2 3 0	2. 1 6
プロピレン共重合体樹脂 (プロピレン- α -オレフィン共重合体樹脂等)	ASTM D 1238-88 L条件	2 3 0	2. 1 6
ホモポリスチレン樹脂	ASTM D 1238-88 G条件	2 0 0	5
スチレン共重合体樹脂 (スチレン-ゴ ム共重合体樹脂、ゴム含有ポリスチレ ン樹脂、ABS樹脂、AS樹脂等)	ASTM D 1238-88 G条件	2 0 0	5
ポリアセタール樹脂 (ポリオキシメチ レン系樹脂等)	ASTM D 1238-88 E条件	1 9 0	2. 1 6
アクリル樹脂	ASTM D 1238-88 H条件	2 3 0	1. 2
ポリアミド樹脂 (ナイロン6、ナイロ ン12、ナイロン66等)	ASTM D 1238-88 R条件	2 3 5	2. 1 6
ポリカーボネート樹脂	ASTM D 1238-88 O条件	3 0 0	1. 2
ポリエステル樹脂	ASTM D 1238-88 T条件	2 5 0	2. 1 6
ポリフェニルスルファイド樹脂 (PP S)	ASTM D 1238-88 X条件	3 1 5	5. 0
ポリフッ化エチレン樹脂	ASTM D 1238-88 J条件	2 6 5	1 2. 5

[0259] the consistency in the case of using flexibility and fitting sealing nature with the body of a container for the container cap for photograph film cartridges made indispensable in the case of gay polyethylene resin and the ethylene- α olefin copolymer resin, or ones of these resin — 0.85 – 0.940 g/cm³ — desirable — 0.89 – 0.935 g/cm³ — especially — desirable — 0.90–0.930g/cm³ — most — desirable — 0.91 – 0.928

g/cm³ it is .

[0260] DSC by PerkinElmer, Inc. is used. From a room temperature to 200-degreeC with the programming rate for 10-degreeC / 10 minutes Moreover, after heating, It holds for 2 minutes at the temperature. To 40-degreeC at the temperature fall rate for 10-degreeC/next After cooling, The inside of the independent or multiple endoergic peak observed when it holds for 2 minutes at the temperature and heats to 200-degreeC with the programming rate for 10-degreeC/succeedingly, 105 degrees or more of temperature which gives the peak location of a peak with the biggest amount of endoergic (it is henceforth displayed as the melting point) are more than 110-degreeC most preferably especially preferably more than 100-degreeC more than 90-degreeC.

[0261] however, the case (for example, the consistency of the polyethylene system resin (gay polyethylene resin, ethylene-alpha olefine copolymer resin) used for injection-molded products, such as a body for photograph film cartridges of a container, and a photograph film cartridge made of resin for APS, — 0.941 – 0.985 g/cm³ — desirable — 0.945 – 0.980 g/cm³ — especially — desirable — 0.947 – 0.978 g/cm³ — it is 0.950 – 0.975 g/cm³ most preferably.) of the application which needs stiffness, thermal resistance, abrasion resistance, oilproof, and solvent resistance The melting point measured by DSC is more than 125-degreeC most preferably more than 120-degreeC especially preferably more than 115-degreeC more than 110-degreeC from the point of heat-resistant reservation.

[0262] on the other hand — the molecular weight distribution (number average molecular weight/number average molecular weight) of polyolefine system resin — point of the balance of reservation on the strength [physical] and moldability reservation 1.1–20 — desirable — 1.3–15 — especially — desirable — 1.5–12 — it is — most — desirable — It is 1.8–10. It became clear that the addition effectiveness of an organic nucleating agent was demonstrated, so that molecular weight distribution are small this time.

[0263] therefore, the case where an organic nucleating agent is contained — molecular weight distribution 1.1–10 — desirable — 1.3–8 — especially — desirable — 1.5–6 — most — desirable — It is 1.8–5. Molecular weight distribution are searched for here from the measured molecular weight which is expressed with weight average molecular weight (M'w)/number average molecular weight (M'n) by the GPC method. Molecular weight distribution Physical reinforcement is very excellent in less than 1.1, and dimensional accuracy is excellent in it. However, while injection-molding nature gets worse, polymerization manufacture is difficult and becomes expensive. If molecular weight distribution exceed 20, it becomes this reverse and utilization is all difficult.

[0264] In addition, molecular weight distribution mean M'w/M'n by the ratio of the weight average molecular weight (it is henceforth displayed as M'w) measured by the gel-permeation-chromatography method (it is henceforth displayed as the GPC method), and number average molecular weight (it is henceforth displayed as M'n). Specifically, measurement was performed using Waters 150-C (a part for 1,2,4-trichlorobenzene, temperature;135-degreeC, and flow rate;10ml/[Column; GMH-XLHT/ by TOSOH CORP. / 8mmphix30mx 3, solvent;]). M'w and M'n are measured by the GPC method and the value which computed M'w/M'n is called molecular weight distribution.

[0265] The injection-molded product for photosensitive material which was [abrasion resistance / physical reinforcement, surface reinforcement, surface hardness, rigidity, bleed out-proof nature, no odor nature, transparency, photograph nature, injection-molding nature, dimensional accuracy,] excellent can be offered by including the above-mentioned G permutation benzylidene sorbitol compound in the polyolefine system resin constituent of this invention.

[0266] Although the reason the polyolefine system resin constituent containing the desirable organic nucleating agent of this invention does so the effectiveness which was excellent in the above is not necessarily clear There is an odor in benzaldehyde derivatives, such as p permutation benzaldehyde which is the manufacture raw material of the benzaldehyde which is the manufacture raw material of the conventional JIBEN zylidene sorbitol, and the above-mentioned JIBEN zylidene sorbitol derivative. It is possible that after [both] purification carry out a minute amount residual, and become a JIBEN zylidene sorbitol (derivative) unescapable with the cause of the nasty smell of the injection-molded product for photosensitive material of this invention, and that a JIBEN zylidene sorbitol compound causes decomposition a little with heating at the time of injection molding, and causes a nasty smell.

[0267] These aldehyde compounds are those which has a bad influence on the photograph nature of not only a nasty smell but photosensitive material (generating of fogging, the abnormalities in sensibility, the abnormalities in coloring, and the abnormalities in gradation), and it is desirable to use together with various antioxidants, a fatty-acid metal salt, or a hydrotalcite compound, although this is prevented.

[0268] Even if it uses various kinds of organic nucleating agents independently, they can also use together two or more sorts, concomitant use with various kinds of inorganic nucleating agents, and an organic nucleating agent. Moreover, it can cover with an organic nucleating agent and an inorganic nucleating agent, a

dispersant, a wetting agent that include one [these] front face for the surface coating agent of said various kinds of protection-from-light nature matter, such as lubricant, such as various kinds of fatty acids, a fatty-acid compound, and silicone, a coupling agent, a plasticizer, and a surfactant, etc., etc. Especially a desirable thing is the JIBEN zylidene sorbitol compound which carried out surface coating by one or more sorts of a higher fatty acid, a higher-fatty-acid compound (desirable one is a higher-fatty-acid metal salt), and a plasticizer.

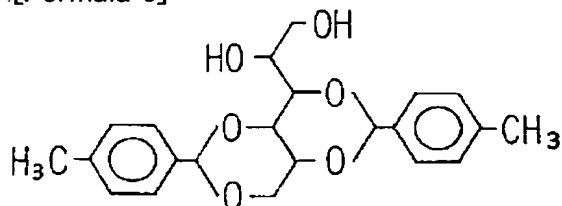
[0269] As a typical thing of an inorganic nucleating agent, for example Talc, clay, a mica, Viscosity, such as a montmorillonite and ** NTONAITO, a calcium silicate, a magnesium silicate, A calcium sulfate, a barium sulfate, a lithium carbonate, a sodium carbonate, a sodium hydrogencarbonate, A potassium hydrogencarbonate, a calcium carbonate, a magnesium carbonate, a lithium hydroxide, Metal chlorides, such as the mineral salt of a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a calcium hydroxide, a magnesium hydroxide, a barium hydroxide, etc., sodium oxide, a calcium oxide, magnesium oxide, an alumina, titanium oxide, an iron oxide, and a zinc oxide, etc. are mentioned.

[0270] The loadings of these organic nucleating agents and inorganic nucleating agents are 0.1 – 1 % of the weight most preferably 0.06 to 2% of the weight especially preferably 0.3 to 3.5% of the weight preferably [0.01 to 5% of the weight] in a resin constituent. If there are few loadings than 0.01 % of the weight, the improvement in rigidity, productivity, thermal resistance, a degree of hardness, etc. will not be found. On the other hand, even if it makes [more] the loadings than 5 % of the weight, rigidity etc. does not improve any more, generating of bleed out or coloring failure increases, and it only becomes an increase of the cost of materials.

[0271] There is also no offensive odor in these nucleating agents, generating of an aldehyde compound does not have a bad influence on the photograph nature of photosensitive material few, but a nucleating effect is the highest and the sorbitol derivative expressed with the chemical formula shown in ** 5 is preferably mentioned from the point of demonstrating various effectiveness — a molding cycle being shortened most and generating of injection-molding failure being decreased most.

[0272]

[Formula 5]



[0273] 1, 3-2, 4-JI (4-methyl benzylidene) sorbitol, and a screw (Para-methyl benzylidene) sorbitol and a screw (Para-ethyl benzylidene) sorbitol are the most desirable. As a commercial item, the gel oar MD by New Japan Chemical Co., Ltd. (trade name), the gel oar DH (trade name), NC4 (trade name) by Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., etc. occur, for example. 350-500, and the melting point of the molecular weight of these most desirable sorbitol derivatives are 180-270 degrees C. the melting point — less than 180 degrees C — heat deterioration — a pyrolysis — a lifting — easy — the aldehyde compound which has a bad influence on the photograph nature of photosensitive material is generated, and problems, such as an offensive odor and emitting smoke at the time of injection molding, cut. On the other hand, if the melting point exceeds 270 degrees C, in order to demonstrate a nucleating effect, it is necessary to make resin temperature high, and the heat deterioration of resin or an additive becomes large.

[0274] In the injection-molded product for photosensitive material in this invention, an antiblocking agent can be added preferably. Since there are polyolefin resin especially copolymer resin containing ethylene, and adhesiveness, they are a lifting and a cone about blocking. Therefore, blocking occurs among the injection-molded products made of polyolefin resin, static electricity occurs and photosensitive material is made for conveyance to become difficult or to generate static mark failure.

[0275] Thus, if it not only will spoil the workability in manufacture of the injection-molded product for photosensitive material, and a subsequent processing package, but [if blocking occurs,] is going to manufacture a photosensitive-material package object using the injection-molded product for photosensitive material, about blocking with photosensitive material and the injection-molded product for photosensitive material, will harm a lifting and a photograph sensitization layer, a static mark will occur, the insertion nature of photosensitive material will get worse, or rewinding [of a photographic film] will become difficult.

[0276] For this reason, in this invention, it is desirable to make the large lubricant of the improvement in slippage and the blocking prevention effectiveness of the protection-from-light nature matter and

photosensitive material which have a blocking prevention operation in the injection-molded product for photosensitive material, and an antiblocking agent contain, and to prevent these various troubles.

[0277] In this invention to which especially the blocking prevention effectiveness is large, and does not have a bad influence on the photograph nature of photosensitive material as a typical example of an usable antiblocking agent The silica of an amorphous zeolite and impalpable powder, nature or composite diacid-ized silicon, clay, a calcium carbonate, nature or a composite zeolite, the alumino silic acid salt made amorphous, anhydrous amorphous aluminosilicate, a titanium white (titanium dioxide), The diatom earth, the mixture of amorphous aluminosilicate and a detailed indeterminate form silica, the compound impalpable powder that carried out the sediment of the detailed calcium carbonate on the zeolite particle, a metal replacement mold crystallinity alumino silic acid salt, a metal replacement A mold zeolite, asbestos, silic acid gel, aluminum silicate, A hydroxy soda light, a kaolinite, talc, a magnesium oxide, fibrous magnesium oxy-sulfate (basic magnesium sulfate), synthetic aluminum silicate magnesium, lithium fluoride, etc. can be mentioned.

[0278] Next, an average particle size of a typical antiblocking agent is shown in Table 8.

[0279]

[Table 8]

ブ ロ ッ キ ン グ 防 止 剤	平均粒径 (μm)
合成ゼオライト A, P, X, Y	0.5 ~ 2.0
ヒドロキシソーダライト	0.5 ~ 2.0
超微粉末合成シリカ (熱分解シリカ)	0.005 ~ 0.05
天然ケイソウ土	1 ~ 1.0
微粉末弗石族鉱物	0.1 ~ 1.0
繊維状マグネシウムオキシサルフェート	1 以下
微粉末合成シリカ	0.05 ~ 2
一般的な合成シリカ	2 ~ 1.0
無水非晶質アルミノシリケート	0.3 ~ 6
珪酸ゲル (サイロイド)	0.005 ~ 0.05
球状シリカ	0.01 ~ 1
炭酸カルシウム	0.05 ~ 5

[0280] In the injection-molded product for photosensitive material of this invention, in order to secure perfect protection-from-light nature, it is desirable to make the injection-molded product for photosensitive material contain the dispersant of the next protection-from-light nature matter.

[0281] In this invention, as a typical thing of the dispersant of the desirable protection-from-light nature matter which does not have a bad influence on the photograph nature of sensitive material, the low-molecular-weight styrene system polymers of 5000-50000 are mentioned for weight average molecular weight, and weight average molecular weight is mentioned for the polyethylene wax of 500-20000 or polypropylene waxes and these derivatives, a fatty-acid metal salt, and ethylene bis-AMAIDO.

[0282] Moreover, the following are mentioned as a typical thing of the goods marketed among the desirable dispersants of the protection-from-light nature matter.

(1) Weight average molecular weight is "HAIMA SB" and "Resite S" (Sanyo Chemical Industries, Ltd. make)

as low-molecular-weight styrene system polymers of 5000-50000.

"ERASUCHIREN", "pico lastic D" (shell chemistry incorporated company make)

(2) Weight average molecular weight is "AC polyethylene" (ARANDO chemical company make) as the polyethylene wax of 500-20000 or polypropylene waxes and these derivatives, and (the thing which denaturalized these with partial saturation acids, such as a maleic acid, an acrylic acid, and a maleic anhydride, or a partial saturation acid anhydride or the thing which performed these metal salts and oxidation treatments).

"A high wax" (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. make)

(3) As a fatty-acid metal salt or ethylene bis-AMAIDO, it is "the AMO slip Electronic Broking Systems" (the LION Akzo make).

"Electro strippers (TS-2B, TS-3B, TS-7B, etc.)" (Kao soap incorporated company make)

[0283] It is desirable that the light reflex nature protection-from-light nature matter is included in the injection-molded product for photosensitive material of this invention in order to make a printability (an appearance and appearance) good. The example of such light reflex nature protection-from-light nature matter is shown in Table 9.

[0284]

[Table 9]

光反射性遮光性物質	一般的な構造式
二酸化チタン	TiO_2
硫化亜鉛	ZnS
亜鉛華 (酸化亜鉛)	ZnO
硫酸バリウム	BaSO_4
鉛白 (酸化鉛)	PbO
リトポン	$\text{ZnS} + \text{BaSO}_4$
炭酸カルシウム	CaCO_3
タルク (滑石)	$\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
硅酸マグネシウム	Mg_2SiO_4
硅酸アルミニウム	Al_2SiO_5
硫酸カルシウム	CaSO_4
酸化ジルコニウム	ZrO_2
マイカ (雲母)	_____
クレー	_____

[0285] Each of these light reflex nature protection-from-light nature matter is white pigments, and the zinc white (zinc oxide) whose refractive index is 2.0 or more especially, zinc sulfide, a titanium dioxide, a zirconium dioxide, and its lithopone are desirable. Especially the titanium dioxide that is 2.5 or more has a desirable refractive index. This is because there are so many amounts of the light scattered about with white pigments that a refractive index is large.

[0286] 0.01–1.0 micrometers of 0.05–0.8 micrometers of 0.10–0.6 micrometers of mean particle diameter of a titanium dioxide are 0.15–0.40 micrometers preferably. The thing of less than 0.01–micrometer impalpable powder has expensive mean particle diameter, and it is easy to condense, and becomes easy to generate a micro shot, and there is a problem practically. On the other hand, the effectiveness of scattering the light if mean particle diameter exceeds 1.0 micrometers becomes small, and surface irregularity becomes large, and it is not desirable.

[0287] As for a thing desirable as a yellow pigment, titan yellow, chrome yellow, cadmium yellow, oil yellow, the CROMOPHTAL yellow GR, kino FUTARON, benzidine yellow, etc. are mentioned.

[0288] As a silver pigment, an aluminium powder, aluminum paste, synthetic pearl powder, etc. are mentioned. It does not almost have a bad influence on the photograph nature of photosensitive material, and are cheap. Protection-from-light capacity at a large point An aluminium powder and aluminum paste are desirable. Especially A fatty acid, One or more sorts of a silica, a titanium dioxide, and a calcium carbonate 0.01 to 2% of the weight 0.01 to 5% of the weight 0.01 – 40 % of the weight, [one or more of a fatty-acid compound and the surfactants] [an anti-oxidant] The injection-molded product for photosensitive material of light reflex nature using an aluminium powder and the protection-from-light nature resin constituent of light reflex nature with which one or more sorts of aluminum paste contain 0.1 – 30 % of the weight is desirable. (However, all the sum totals are the 100 weight sections.)

[0289] The example of representation of the antistatic photosensitive material of the surfactant system for securing antistatic nature with desirable making the injection-molded product for photosensitive material of this invention contain is shown below.

[Nonion system] (= non-ion system)

(1) Alkylamine derivative; T-B103 (Matsumoto fats and oils), T-B104 (Matsumoto fats and oils)

Alkylamide mold tertiary amine (lauryl amine); AMO stat 400 (LION fats and oils)

N and N-screw (2-hydroxyethyl cocoamine); AMO stat 410 (LION fats and oils)

Tertiary amine; ANTISTATIC 273C, 273, and 273E (Fine Org.Chem)

N-hydroxyhexadecyl -di-ethanol -amine ;Belg.P.654 ,049N-hydroxyoctadecyl -di-ethanol -amine ;(National Dist.)

[0290] (2) Fatty-acid AMAIDO derivative; TB-115 (Matsushita fats and oils), EREGAN P100 (Nippon Oil & Fats), ERIKU SM-2 (the Yoshimura oil chemistry)

N[hydroxy SUTEERIN acid AMAIDO oxalic acid-N and]'-distearyl amide butyl ester; Hoechst

polyoxyethylene alkylamide [0291] Ether mold polyoxyethylene-alkyl-ether RO(CH₂ CH₂ O) nH

polyoxyethylene-alkyl-phenyl-ether particular non-ion mold; (3) REJISUTATTO 104, PE 100, 116–118 (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku), REJISUTATTO 132 and PE 139, EREGAN E115, KEMISUTATTO 113 (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku), KEMISUTATTO 1005 (Nippon Oil & Fats), ERIKU BM-1 (the Yoshimura oil chemistry), electro stripper [TS-2B, TS-2PA, TS-3B, TS-5, TS-6B, TS-7B, TS-8B, TS-9B, HS-12N, EA] (Kao soap)

[0292] (4) polyhydric-alcohol ester mold glycerine fatty acid ester; — monochrome, such as stearin acid or hydroxy stearin acid, JI, or a TORIGURA resaler — the id, MONOGURI (Japanese camphor), TB-123 (Matsumoto fats and oils), and REJISUTATTO 113 (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku)

Sol BITAN fatty-acid-ester particular ester; ERIKU BS-1 (the Yoshimura oil chemistry)

1-hydroxyethyl-2-dodecyl griot KISAZORIN; British cellophane [0293] [Anion system]

(1) Sulfonic acids;

Alkyl sulfonate RSO₃ Na alkylbenzene sulfonate alkyl SANFETO ROSO₃ Na [0294] (2) Phosphoric ester mold;

Alkyl phosphate [0295] [Cation system]

(1) Amide mold cation; REJISUTATTO 300, 401, 402, 406, and PE 411 (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku)

[0296] (2) Quarternary ammonium salt;

the 4th class ammonium sulfate 4th of the 4th class ammoniumchloride — class ammonium nitrate KACHIMIN CSM-9 (the Yoshimura oil chemistry), CATANAC609 (American cyanamide), DENNO 314C (Marubishi Oil Chemical), the AMO stats 300 (LION fats and oils) and 100V (Armagh), the electro stripper ES (Kao soap), and KEMISUTATTO 2009 (Nippon Oil & Fats)

Stearamido propyl-dimethyl-beta-hydroxyethyl ammonium nitratc ; CATANAC-SN (American JIANAMIDO)

[0297] [Dipolar ion system]

(1) Alkyl PETAIN mold;

[0298] (2) Imidazoline mold; a rheostat 53,532 (LION fats and oils), AMS 53. LION fats and oils, AMS 303 and 313 (LION fats and oils)

Alkyl imidazoline mold [0299] (3) Metal salt type; AMS 576 (LION fats and oils)

Rheostats 826 and 923 (LION fats and oils)

($\text{RNR}'\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{COO}$) 2 Mg ($\text{R}'=\text{C}$, $\text{R}'=\text{H}$, or $(\text{CH}_2)_m\text{COO}-$) (LION fats and oils)
 $\text{R}=\text{C}_3-\text{C}_8$ A hydrocarbon, A= oxygen or an imino group, an M= organic amine, or metal [0300] (4) Alkyl alanine mold;

[0301] [Others]; REJISUTATTO 204 and 205 (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku), EREGAN2E:100E (Nippon Oil & Fats), KEMISUTATTO 1002, 1003, and 2010 (Nippon Oil & Fats), ERIKU 51 (the Yoshimura oil chemistry), ALROMIME RV-100 (GAIGI) — moreover It is possible to choose and use for the photograph nature of photosensitive material the class and addition which do not do a bad influence from the various surfactant system antistatic agents indicated by 776-778 pages of a plastics data handbook (KK Kogyo Chosakai Publishing April 5, 1984 issue).

[0302] In the above surface-active-agent system antistatic agent, photograph nature and the bad influence which it has on a human body are small, and since the SUTATCHI mark prevention effectiveness is large, especially the antistatic agent of a non-ion system surface active agent is desirable. The content in the injection-molded product for photosensitive material of the antistatic agent of the above surfactants has 0.01 - 5 desirable % of the weight, its 0.05 - 4 % of the weight is more desirable, especially its 0.1 - 3 % of the weight is desirable, and its 0.2 - 2 % of the weight is the most desirable.

[0303] The example of representation of a deodorant with desirable containing in the injection-molded product for photosensitive material of this invention and an aromatic is explained below.

[0304] As a deodorant, there are mixture of an organic carboxylic acid, an organic carboxylic acid, and a zinc compound, mixture of an organic carboxylic acid, a zinc compound, and an aluminium compound, etc.

[0305] As an organic carboxylic acid, an end has the acid polyester compound of a carboxyl group etc. with the resultant of aliphatic series polycarboxylic acid, aromatic polycarboxylic acids and these aliphatic series, aromatic polycarboxylic acids, and a polyhydric-alcohol compound.

[0306] As aliphatic series polycarboxylic acid, there are JI, tricarboxylic acid, or those salts, such as a JUU acid, a malonic acid, a succinic acid, an adipic acid, a fumaric acid, methyl fumaric acid, a maleic acid, methyl maleic acid, an itaconic acid, an acetylene acid, a malic acid, a methyl malic acid, a citric acid, isocitric acid, mesaconic acid, and a citraconic acid, etc., and especially a desirable thing is a citric acid, a fumaric acid, or its salt.

[0307] As aromatic polycarboxylic acids, there are aromatic carboxylic acid or those anhydrous compounds, such as a phthalic acid, a terephthalic acid, isophthalic acid, trimellitic acid, pyromellitic acid, benzene hexa tricarboxylic acid, naphthalene dicarboxylic acid, naphthalene tricarboxylic acid, naphthalene tetracarboxylic acid, and azobenzene tetracarboxylic acid, etc., and especially desirable things are benzene tricarboxylic acid and trimellitic acid, for example.

[0308] There is an acid cellulosic to which the end denaturalized as an acid polyester compound of a carboxyl group with the polyester of an end carboxyl group to which polycarboxylic acid, such as a phthalic acid, and polyhydric alcohol, such as ethylene glycol and a diethylene glycol, reacted, and polycarboxylic acid. As a zinc compound which is mixed with an organic carboxylic acid and used together, there is organic zinc, such as a zinc oxide, a zinc chloride, a zinc sulfate, phosphoric-acid zinc, inorganic zinc salt of zinc carbonate and citric-acid zinc, and fumaric-acid zinc, etc.

[0309] An aromatic Lilac flower oil manufacture, a jasmine, abies oil, a cinnamon oil, Natural aroma components, such as lavender oil and lemon oil, a geraniol, an eugenol, n-octyl alcohol, carbitol, cis—SHASUMON, a lemon terpene, Menthone, a methyl salicylate, methylphenylcarbinol, a triethyl site rate, Benzyl benzoate, a citral, d-RINEMON, a geraniol, an ethyl cinnae flos mate, An octanol, benzyl benzoate, alkylene glycol, benzyl salicylate, Inclusion of the synthetic aroma mind components, such as linalool, a vanillin, a coumarin, a methyl naphthyl ketone, and rosephenone, is carried out to atomization and the cyclodextrin of a microcapsule, a malto sill cyclodextrin, cyclodextrin, a zeolite, starch, talc, etc., and they are used for them.

[0310] Since it is left under sunlight or makes it indispensable to secure the quality of photosensitive material good for a long period of time with the injection-molded product for photosensitive material of this invention, it is desirable like an anti-oxidant, a radical trapping agent, an antioxidizing synergistic-effect agent, or an antioxidant to use the ultraviolet ray absorbent with which the molecular weight distribution which carried out polymerization manufacture using the single site catalyst prevents the photodegradation of thermoplastics, such as various polyolefin resin and gay polystyrene resin of 1.1-5, and rubber content aromatic series vinyl resin. The example of representation of the ultraviolet ray absorbent which can be used for the injection-molded product for photosensitive material of this invention is shown below.

[0311] (1) a salicylic-acid-ized ultraviolet ray absorbent — main things — the following passage.

Phenylsalicylatep-t-Butylphenylsalicylatep-Octylphenylsalicyla te (2) a benzophenone system ultraviolet ray absorbent — main things — the following passage.

2, 4-Dihydroxybenzophenone2-Hydroxy-4-methoxybenzophenone2-Hydroxy-4-octoxybenzophenone2-

Hydroxy-4-dodecyloxybenzophenone2, 2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenone2, 2'-Dihydroxy-4, 4'-dimethoxybenzophenone2-Hydroxy-4-methoxy-5-sulfobenzophenone[0312] (3) a benzotriazol system ultraviolet ray absorbent — main things — the following passage.

2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole2-(2'-Hydroxy-5'-t-butylphenyl)benzotriazole2-(2'-Hydroxy-3', 5'-di-t-butylphenyl)benzotriazole2-(2'-Hydroxy-3'-t-butyl-5'-methylphenyl)-5-chlorobenzotriazole2-(2'-Hydroxy-3', 5'-di-t-butylphenyl)-5-chlorobenzotriazole2-(2'-Hydroxy-3' —) 5'-di-t-butylphenylbenzotriazole2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl) benzotriazole2-[2'-Hydroxy-3'-(3'', 4'', and 5'' —) 6''-tetrahydrophthal imidemethyl-5'-methylphenyl]-benzotriazole2, 2-Methylene-bis [4-(1, 1, 3, and 3-tetramethylbutyl)-6-(2 H-benzotriazole-2-il) phenol]

(4) Cyanoacrylate system ultraviolet ray absorbent 2-Ethylhexyl-2-cyano-3, 3'-di-phenylacrylateEthyl-2-cyano-3, 3'-diphenylate[0313] The loadings of this ultraviolet ray absorbent are thermoplastics, such as various polyolefin resin, gay polystyrene resin, polyamide resin, and rubber content aromatic series vinyl resin. Since bleed out will occur and it will have a bad influence on the photograph engine performance of photosensitive material if ultraviolet absorption effectiveness sufficient in under the 0.01 weight section is not given to the 100 weight sections but 10 weight sections are exceeded, it is necessary to consider as the range of 0.01 – 10 weight section. The desirable range is 0.05 – 5 weight section, and is especially desirable range. It is 0.1 – 3 weight section. In addition, these ultraviolet ray absorbents may be used combining the two or more sorts.

[0314] It is desirable to use the antioxidant which prevents the degraded phenomenon to which appearances (a color, luster, crack, etc.), physical reinforcement, etc. get worse at this invention by the environments (the heat, the daylight, the rain, the ozone, sulfur dioxide, etc.) and the passage of time which thermoplastics, such as various polyolefin resin, gay polystyrene resin, and rubber content aromatic series vinyl resin, set like the anti-oxidant, the radical trapping agent, or the antioxidizing synergistic-effect agent.

[0315] The example of representation of such an antioxidant shows a thing below.

** P-phenylene diamine system [, such as diphenylamine system ** N /, such as naphthylamine system ** N-N'-diphenyl ethylenediamine, /, such as a phenyl-beta-naphthylamine, and N'-diphenyl-p-phenylene diamine,] ** 6-ethoxy - 2, 2, 4-trimethyl -1, Hydroquinone derivative [, such as 2-dihydrochinalae-cortex phosphorus,] ** 2, Monochrome phenol system ** 2, such as 6-Gee tertiary butyl-4-methyl phenol, Thio bisphenol system ** 2-mercaptobenzimidazole, such as polyphenol system ** 4, such as 2'-methylenebis - (4-ethyl-6-t-butylphenol), and 4'-thio screw - (6-t-butyl-3-methyl phenol) [0316] etc. In addition, these antioxidants are blended with arbitration according to the effect and the aging prevention effectiveness over each need property and photograph nature.

[0317] The loadings of this antioxidant are thermoplastics, such as various polyolefin resin and rubber content aromatic series vinyl resin. Although it is necessary to consider as the range of 0.01 – 10 weight section since remarkable bleed out will occur in this resin constituent, if aging prevention effectiveness sufficient in under the 0.01 weight section is not given to the 100 weight sections but 10 weight sections are exceeded, the desirable range is 0.05 – 5 weight section, and it is especially the desirable range. It is 0.1 – 3 weight section.

[0318] Moreover, various additives can be added to the thermoplastics constituent of this invention. About the detail of this additive, it is revision and enlargement "the newest pigment handbook" (on January 10, Showa 52). Seibundo Shinkosha issue and 1994 editions "the Japanese Federation of Chemical Industry Workers' Unions index" (on July 23, 1993) The Chemical Daily issue and "12394 chemistry goods" (on January 26, 1994) The Chemical Daily issue and a "plastics data hand book" (on April 5, 1984) While satisfying the property demanded out of the example of combination (additive) indicated by various reference, such as Kogyo Chosakai Publishing Issue and the "third edition of a practical use plastics glossary etc." (Plastics Age Issue) Use a class, the charge of addition, the defanging reaction by combination with other compounding agents, etc. so that it may not have bad influences (physical failure of photograph nature, blocking, etc.) on photosensitive material, or Almost all compounding agents are available also to the injection-molded product for photosensitive material of this invention by considering a resin presentation. Although the example of representation is indicated below, this invention is not limited to these.

[0319]

A. The 1st classification (classification according to engine performance to needs)

1. Assistant for Processing A. Processing Stabilizer (Antioxidant, Thermostabilizer) (PVC stabilizer)

b. Flow control agent (a plasticizer, lubricant)

c. ** form assistant (a ** form agent, contraction inhibitor)

2. Reforming Compounding Agent 2-1 Stabilizer (Life Control Agent)

a. Antioxidant Light stabilizer-proof [b.] c. flame retarder d. living thing stabilizer (Biostabilizers)

e. Degradation repairing agent 2-2 Engine-performance modifier (physical-properties control agent)

a. Shock-proof amelioration agent s (various elastomers, rubber, L-LDPE resin, etc.)

b. A filler, reinforcing materials c. coloring agent d. plasticizer e. foaming agent f. cross linking agent (organic-acid ghost)

g. Nucleating agent 2-3 Functional modifier (functional grant agent)

a. An electric conduction agent, magnetic agent b. antistatic agent (it is also called an antistatic agent)

c. fluorescence white agent 2-4 Decomposition accelerator a. biodegradation b. photolysis c. pyrolysis etc. — [— 0320]

B. The 2nd classification (classification according to attribute which a compounding agent has)

1. Fine-Particles Modifier A. Reinforcing Materials / Filler B. Nucleating Agent C. Processing Aid D. Powder / Powder Particular Structure 2. Reaction Modifier A. Cross Linking Agent B. Macro Monomer C. Stabilizer (Heat, Light, Radiation, Living Thing)

d. Decomposition accelerator (a living thing, light, heat)

3. Interface Modifier A. Coupling Agent B. Compatibilizer C. Plasticizer and Solvent, Plasticizer, or Solvent 4. Macromolecule Modifier A. Workability Amelioration Agent and Engine-Performance Modifier B. Polymer Alloy and Blend (Engine-Performance Reforming) Etc. — [— 0321] Since it is burned and becomes the cause of the trouble of unexpected shaping failure of a silver line, foaming, a weld line, a short shot, etc. when carrying out injection molding using the thermoplastics constituent of above this inventions ISO It is about the moisture content in the thermoplastics constituent by 2053 -76 measuring method (105 **2-degreeC, 1-hour desiccation). 1.0 or less % of the weight, more — desirable — 0.7 or less % of the weight — especially — desirable — 0.5 or less % of the weight — most — desirable — It is used by carrying out to 0.3 or less % of the weight (heat, or it is made a vacuum, or it is made a heating vacuum, and dries).

[0322] It dries most preferably especially preferably at 65-100 degrees C for 3 to 10 hours for 2 to 15 hours for 1 to 20 hours most preferably preferably [55-130 degrees C / especially preferably / 60-110 degrees C / for 0.5 to 24 hours] preferably [when it is a thermoplastics constituent containing the matter which is easy to absorb water like carbon black] 50-150 degrees C. Since continuous operation is possible when a hopper dryer etc. is especially used, it is desirable also from the point of workability and economical efficiency. It is desirable to use a PENTO type extruder, a vent type injection molding machine, and a vacuum heating type hopper dryer especially.

[0323] As an injection-molded product for photosensitive material of this invention The photograph film cartridge made of resin, the cartridge for photograph (example of representation is object for APS) disk films, An instant film unit, a film unit with a lens, the spool for photographic films, A light resistant container, the cartridge for photographic films, the shape of a sheet, the protection-from-light magazine for ** room loading of roll-like photosensitive material, A winding core, a photograph film cartridge, an instant film pack, the magazine for sheet films, This invention is applicable to various kinds of injection-molded products for photosensitive material which make it indispensable to secure full protection-from-light nature and good photograph nature, such as an electrode holder for a sheet film pack and a sheet film pack, a camera for photographic-film photography, a photosensitive-material processor, and a sheet film unit.

[0324] Although the example of representation of the injection-molded product for photosensitive material of this invention is shown below with a reference name, this invention is not limited to these.

(1) cartridge for photograph disk films: — film unit with (2) lenses:, such as JP,60-21743,U, — JP,63-226643,A, JP,8-114891,A, JP,8-227122,A [0325], etc. The spool for photographic films : (3) JP,1-251030,A, JP,57-196218,A, JP,59-15049,A, JP,63-73742,U, a U.S. Pat. No. 1930144 specification, JP,63-73742,U, JP,54-120931,U, A publication of unexamined utility model application Showa 58-178139 - No. 178145 official report, JP,55-31541,Y, JP,58-203436,A, JP,58-82237,A, JP,58-82236,A, JP,44-16777,Y, JP,63-73742,U, JP,62-240957,A, JP,62-284355,A, JP,4-335638,A, JP,8-110614,A, JP,8-118406,A, JP,8-201986,A, the British patent No. 2,199,805 public presentation specification [0326], etc. The cartridge for photographic films (APS etc.) : (4) JP,54-111822,A, JP,45-6991,B, JP,55-21089,B, JP,50-33831,A, JP,56-87039,A, JP,55-97738,U, JP,1-312538,A, JP,57-190948,A, JP,4-273240,A, JP,4-320258,A, JP,4-335344,A, JP,4-335639,A, JP,4-343353,A, JP,4-349454,A, JP,8-122976,A, JP,8-179469,A, JP,8-179470,A, JP,8-179471,A, JP,8-179472,A, a U.S. Pat. No. 4,846,418 specification, a U.S. Pat. No. 4,848,693 specification, a U.S. Pat. No. 4,887,776 specification [0327], etc. The container for photograph film cartridges : (5) JP,61-250639,A, JP,61-73947,A, JP,60-153451,U, USP A No. 4,801,011 specification, JP,63-121047,A, JP,62-291639,A, JP,1-113235,U, JP,1-152337,U, JP,2-33236,Y, JP,3-48581,Y, JP,2-38939,B, a U.S. Pat. No. 4,639,386 specification, A U.S. Pat. No. 4,801,011 specification, a U.S. Pat. No. 4,979,351 specification, the Europe patent No. 237,062 public presentation specification, the Europe patent No. 280,065 public presentation specification, the Europe patent No. 298,375 public presentation specification [0328], etc. A winding core, the core for band-like sensitive

material, a reel : (6) JP,60-107848,U, (7) sheet-film packs, such as a U.S. Pat. No. 4,809,923 specification and the British patent No. 2,033,873 public notice specification, A sheet film pack holder and a sheet film unit : JP,5-341379,A, JP,8-110568,A, JP,8-110569,A, JP,8-201982,A, JP,8-201983,A, JP,8-201984,A, JP,8-262557,A, JP,8-262558,A, JP,8-110570,A [0329], etc. (8) Photograph film cartridge : the (9) photographic-film case:patent [U.S. Pat. No. 4,779,756 specification, JP,54-100617,U, JP,64-32343,U, JP,1-94258,U, JP,2-56139,U, and Europe] No. 242,905 public presentation specifications, such as JP,56-16610,Y, JP,2-24846,U, JP,2-29041,U, JP,60-120448,Y, and JP,1-312537,A, JP,2-54934,B [0330], etc. (10) Instant film pack : JP,61-41248,U, JP,50-33831,A, JP,57-19048,A, JP,62-240961,A, JP,1-312538,A, JP,57-190948,B, JP,1-312538,A, JP,7-159931,A, JP,7-159932,A, JP,7-159933,A, JP,55-97738,U, a U.S. Pat. No. 4,834,306 specification, a U.S. Pat. No. 4,846,418 specification, U.S. Pat. No. 4,887,776 ***** [0331], etc. (11) The photograph film cartridge made of resin (APS etc.) : JP,50-33831,A, JP,57-190948,A, JP,1-312538,A, JP,45-6991,B, JP,55-21089,B, JP,55-97738,U, a U.S. Pat. No. 4,834,306 specification, a U.S. Pat. No. 4,846,418 specification, a U.S. Pat. No. 4,887,776 specification [0332], etc. Moreover, the photosensitive material which can apply the injection-molded product for photosensitive material of this invention is shown below.

[0333] (1) Silver halide photosensitive material (the film for printing, a color or monochrome printing paper, a color or monochrome negative film, printing paper master paper, diffusion transfer (DTR) sensitive material, a computerized-type-setting film and a computerized-type-setting paper, a microfilm, a color or monochrome positive film, the film for movies, self-development mold photosensitive material, a direct positive mold film, paper, etc.)

[0334] (2) Heat developing sensitive material (heat developing color sensitive material, heat developing monochrome sensitive material (for example, thing indicated by 553-555 pages, the 9-15 pages (RD-17029) of the research disclosure magazine June, 1978 issues etc., etc. edited (1879 Corona Publishing publication) by JP,43-4921,B, the 43-4924 official report, and the "basic of photograph optics" film photo.)) Furthermore, heat developing color sensitive material of the imprint method by which written ** is carried out at JP,59-12431,A, the 60-2950 official report, the 61-52343 official report, or the U.S. Pat. No. 4,584,267 specification etc.

[0335] (3) Sensitization and thermosensitive record ingredients (record ingredient using the photograph thermography (sensitization and the sensible-heat image formation approach) indicated by JP,3-72358,A etc.)

(4) Diazonium photosensitive material (4-morpholino benzene diazonium microfilm, a microfilm, the film for a copy, plate for printing, etc.)

(5) Azide, diazido system photosensitive material (the sensitive material containing PARAAJIDO benzoate, 4, and 4' diazido stilbene etc., for example, the film for a copy, plate for printing, etc.)

[0336] (6) Quinone diazide system photosensitive material (the sensitive material containing ORUSO quinone diazide and an ORUSO naphthoquinone azide system compound, for example, the benzoquinone (1 2)-diazido-(2)-4-sulfonic acid FENI ether etc., for example, the plate for printing, the film for a copy, film for adhesion, etc.)

(7) Photopolymers (the sensitive material containing a vinyl system monomer etc., the plate for printing, film for adhesion, etc.)

(8) Polyvinyl cinnamic acid ester system sensitive material (for example, the film for printing, IC resist, etc.) [0337]

[Example] As mentioned above, a photograph film cartridge is taken and mentioned as the 1st example of the injection-molded product for photosensitive material of this invention which carried out injection molding using a thermoplastics constituent which was explained. Drawing 1 is the appearance perspective view showing a photograph film cartridge, and drawing 2 is the decomposition perspective view. The photograph film cartridge 10 corresponds to "Advanced Photo System" proposed by these people etc., and consists of spool 15 fixed to revolve free [rotation] by the cartridge body 13 and this cartridge body 13 made of resin, and a photographic film 14 which perforation 14b is prepared in 1 photography coma at a rate of two pieces, and an end is stopped by spool 15, and is twisted.

[0338] The cartridge body 13 consists of an upper case 11 which carried out the shape of an abbreviation semi-cylindrical shape, and a bottom case 12, and injection molding of these is carried out with thermoplastics. When the port sections 11b and 12b projected, respectively are formed in the upper case 11 and the bottom case 12 and the upper case 11 and the bottom case 12 are combined, the film path 17 for making a photographic film 14 frequent the joint of the port sections 11b and 12b is formed. Besides, ultrasonic welding is given to the engagement section and the bottom cases 11 and 12 of - are united, after both are put together. When giving recycle fitness, as for after use, it is desirable to consider as the combination structure only by the engagement for which the bottom cases 11 and 12 can be changed into the

same condition as use before a top, securing full protection-from-light nature.

[0339] The separation pawl 19 of ** which the covering device material 18 for preventing the ON light from here is fixed to revolve, and separates the tip of a photographic film 14 in the inner part of the film path 17 is formed in the film path 17. Key seats 18a and 18b are formed in both ends, respectively, and the covering device material 18 rotates between the closing location which takes up the film path 17 with rotation of the driving shaft for closing motion by the side of the camera which engages with key seats 18a and 18b when a camera is loaded, and the aperture location which permits receipts and payments of a photographic film 14.

[0340] Spool 15 attaches the flanges 22 and 23 with the lip of a pair in the both ends of the spool shaft 21, attaches a data disk 24 and the use display material 25 in the outside of these flanges 22 and 23, is constituted, and it is contained so that the both ends of the spool shaft 21 may be exposed on the side face of the cartridge body 13. The bar code label 26 which made this data disk 24 and a similarity configuration the data disk 24 is stuck, and the gear 27 is formed in the use display material 25 at one. A data disk 24 and the use display material 25 are attached so that it may rotate to the spool shaft 21 and one.

[0341] The slit 28 for stopping back end 14a of a photographic film 14 is formed in the spool shaft 21, and the key hole-like key seats 29a and 29b are formed in both ends. When a camera is loaded with the photograph film cartridge 10, the driving shaft by the side of a camera engages with key seats 29a and 29b, and the spool shaft 21 rotates by rotation of this driving shaft.

[0342] Each opening edges 22a and 23a face mutually, and the flanges 22 and 23 of a pair wrap in the edges on both sides of the photographic film 14 wound among these, when the cross section has become light-gage cup-like and is attached in the spool shaft 21 (refer to drawing 3 (A)). The opening edges 22a and 23a have prevented the volume slack of a photographic film 14 while making rotation of the spool shaft 21 transmit even to the photographic film 14 around which it was wound by the outermost periphery.

[0343] Four holes 31 are formed in the flange 23 in the predetermined pitch. When the spool shaft 21 rotates in the direction of a film send (clockwise rotation in drawing), the ratchet pawl 32 of the use display material 25 engages with these holes 31. Thereby, rotation of the spool shaft 21 is transmitted to a flange 23, and a flange 23 rotates to the spool shaft 21 and one. Moreover, when the spool shaft 21 rotates in the film rolling-up direction (counterclockwise rotation in drawing), the ratchet pawl 32 of the use display material 25 overcomes a hole 31, and rotation of the spool shaft 21 is not transmitted to a flange 23.

[0344] Bar code 26a is printed by the bar code label 26 stuck on a data disk 24. Bar code 26a expresses various information, for example, a class, sensibility, etc. of a photographic film 14 to contain. When the spool shaft 21 rotates in the direction of a film send, this information is read by the read sensor formed in the camera side through the opening 35 formed in one side face of the upper case 11, and is used for calculation of exposure value, the contained count of the exposure number of sheets of a photographic film.

[0345] Inside the cartridge body 13, the spool lock 38 is contained so that it may gear with the gear 27 of the use display material 25. When this spool lock 38 engages with a gear 27, performs the rotation lock of the spool shaft 21, when the covering device material 18 closes and it is in a location, and it prevents the send of the unprepared photographic film 14, and the covering device material 18 opens and it is in a location, engagement on a gear 27 is canceled.

[0346] In case a photographic film 14 is sent out from the cartridge body 13, spool 15 is rotated in the direction of a film send. If spool 15 rotates in the direction of a film send, the tip of a photographic film 14 will be separated from the part which contacted the separation pawl 19 and was wound inside. If spool 15 rotates succeedingly, the tip of the separated photographic film 14 enters among the opening edges 22a and 23a of flanges 22 and 23, and the flanges 22 and 23 which thickness is thin and have flexibility can extend outside by the edges on both sides of a photographic film 14 (refer to drawing 3 (B)).

[0347] in the tip of a photographic film 14, this calls at the opening edges 22a and 23a of flanges 22 and 23 — since it wraps in, it is opened wide, and it is sent out to the exterior of the cartridge body 13 through the film path 17. Under the present circumstances, although the edges on both sides and the flanges 22 and 23 of a photographic film 14 are always in slide contact, since the flexibility of flanges 22 and 23 is high, according to the send force of a photographic film 14, flanges 22 and 23 bend outside, the frictional resistance between both is stopped, and the send of a photographic film 14 is performed with low torque.

[0348] Moreover, when spool 15 rotates in the film rolling-up direction, neither of flanges 22 and 23 are rotated to the spool shaft 21 and one. Therefore, in case a photographic film 14 is rolled round, the opening edges 22a and 23a of flanges 22 and 23 produce slipping between photographic films 14, and prevent the volume slack of a photographic film 14.

[0349] The upper case 11 which constitutes the cartridge body 13, and the bottom case 12 are manufactured by injection molding by the resin which has protection-from-light nature, respectively. The resin ingredient which besides constitutes a case 11 and the bottom case 12 MFR 520 kg/cm² and a bending modulus of

elasticity for 5.0g / 10 minutes 25100 kg/cm², BIKATTO softening temperature [a (melt flow rate)] [the tensile strength in the yield point] [285 kg/cm² and Izod impactive strength] [6.7 kg-cm/cm and flexural strength] For (5kg load), 95 degrees C and heat deflection temperature (18.6kg load) are [83 degrees C and Rockwell hardness (M scale)] 42M. The high-impact-polystyrene resin which contains the butadiene rubber whose particle diameter is 1.02 micrometers 5.3% of the weight 82.1 % of the weight, The aspect ratio of a particle the furnace carbon black of 1.2 0.4% 1.0 % of the weight, [pH] [7.7 and mean particle diameter] [21nm and a total sulfur content] The aspect ratio of a particle the titanite-acid potash fiber of 30 (the path of 0.4 micrometers, die length of 12 micrometers) 15 % of the weight, It is formed with the thermoplastics constituent with which viscosity contains 1.5 % of the weight and calcium stearate for the dimethylpolysiloxane of 10000 stokeses, and contains 0.2 % of the weight for 0.2 % of the weight and zinc stearate at least.

[0350] The carbon black contained into the resin ingredient which constitutes such an upper case 11 and the bottom case 12 is added for protection-from-light nature reservation. As a classification by the manufacturing method of carbon black, although there are the furnace method carbon black, channel process carbon black, thermal ** carbon black, etc., or there are few photograph-wrong operations (abnormalities, such as generating of fogging, a sensibility fall, or an increment in sensibility, abnormalities in coloring, etc.), it is the point of protection-from-light nature, and the furnace carbon black of 10-80nm and PHs 5-9 has desirable mean particle diameter, and the furnace carbon black of 15-50nm and PHs 6-8 is especially desirable.

[0351] as a commercial item — carbon black [by Mitsubishi Chemical, Inc.]—for example, # — 20 (B) and # — 30 (B) and # — 33 (B) and # — 40, #40(B) #41(B) #44(B) #45(B) #50, #55, #100, #600, and # — 2200 (B) and # — 2400 (B), and MA8, MA11 and MA100 etc. — it is raised. as an overseas product — Black Pearls 2 of Cabot Corp., and 46, 70, 71, 74, 80 and 81,607 etc. — Regal 300, 330, 400, 660, and 991 and SRF-S etc. — Sterling10, SO, V, S, FT-FF, MT-FF, etc. are raised. Furthermore, although Uniteel R of an Ashland chemical company, BB, 15, 102, 3001, 3004, 3006, 3007, 3008, 3009, 3011 and 3012, XC-3016, XC-3017, and 3020 grades are raised, it is not limited to these. Although especially the acetylene carbon black by electrochemistry incorporated company is expensive, there are very few contents of the sulfur component which has a bad influence on the photograph nature of photosensitive material, or cyanides, and since antistatic nature and dispersibility are also excellent, it is the most desirable in quality.

[0352] Kneading nature with resin is bad and protection-from-light nature and physical reinforcement get worse that the particle diameter of furnace carbon black is less than 10nm. Conversely, when 100nm was exceeded, distribution was inferior in protection-from-light capacity in it being good, and when carbon concentration was raised for protection-from-light nature reservation, the fall of physical reinforcement and aggravation of a moldability were not borne at lifting practical use. Moreover, a bad operation does not use [a lifting or / which become empty] in photograph for many of carbon black to which pH crosses the range of 5-9.

[0353] In order to make it not give a bad operation to the photograph nature of a photographic film 14, it is good to make preferably a part for the free sulfur in the above-mentioned carbon black into 0.005% or less 0.01% or less especially 0.05% or less 0.1% or less. Moreover, a cyanides content is preferably good to consider as 0.0005% or less most preferably 0.001% or less especially 0.005% or less 0.01% or less. Furthermore, an aldehyde compound content is preferably good to consider as 0.01% or less most preferably 0.05% or less especially 0.1% or less 0.2% or less. Even when these matter is little, the cautions which are that of ***** about a bad influence and choose carbon black with as much as possible few contents as photograph nature are required for it.

[0354] the addition of carbon black — 0.05 % of the weight from the point of reservation of protection-from-light nature reservation, injection-molding nature, and a cartridge body on the strength [physical] — 3.00 % of the weight It is desirable. The addition of carbon black is 0.05 % of the weight. Protection-from-light nature is inadequate in it being the following, and it is 3.00 % of the weight. Since the physical reinforcement of a cartridge body will fall and water absorption will increase if it exceeds, a weld line mark, a burning mark, a silver line, etc. occur at the time of injection molding, and degradation of a poor appearance and surface reinforcement is caused. As protection-from-light nature matter, inorganic pigments, such as iron black (Fe 3O₄), graphite, and a titanium dioxide, or organic dye may be used together in addition to carbon black.

[0355] On the other hand, as an approach of giving slippage to the cartridge body 13, the covering device material 18 and the spool shaft 21, and flanges 22 and 23, there are an approach of adding and fabricating lubricant to the resin which fabricates them, and the approach of applying lubricant to mold goods. As lubricant, although there is fatty acid ester of the metal salt of higher fatty acids, such as higher-fatty-acid amides, such as silicone oil, oleic amide, and an erucic-acid amide, a bis-fatty-acid amide, and zinc stearate,

higher-alcohol ester, and polyhydric-alcohol ester etc., it is not limited especially.

[0356] As silicone oil added by such a cartridge body 13 and the covering device material 18, the dimethylpolysiloxane and carboxyl denaturation silicone oil which are indicated by JP,62-286043,A or JP,62-284355,A are desirable.

[0357] The addition of silicone oil is [0.05 % of the weight to 5.0% of the weight] especially preferably preferably for 0.2 % of the weight - 2.5 % of the weight 0.1 % of the weight to 3.0% of the weight. At 0.05 or less % of the weight, if the target slippage effectiveness is not acquired and an addition pile exceeds 5.0 % of the weight, a photograph-[resin] wrong operation, such as the silicone oil which the amount of silicone which a lifting and a molding cycle not only become long, but carries out bleed out of the slip to a mold-goods front face within the screw of an injection molding machine increased, and carried out bleed out imprint to a photographic film 14 within the cartridge body 13, and bar the diffusion to the photographic film 14 of development liquid at the time of photographic-film development, will occur. Moreover, in an ultrasonic seal, an adhesion fall with the upper case 11 and the bottom case 12 takes place.

[0358] The viscosity in 25 degrees C is desirable 1000 to 100000 centistokes (Following CS and display), and silicone oil is 5000 - 30000CS most preferably 3000 to 60000 CS especially preferably 2000 to 80000 CS. In less than 1000 CS, the viscosity in 25 degrees C has intense bleed out, and has a bad influence on the photograph engine performance. If 100000CS is exceeded, handling nature will be bad and, moreover, kneading nature with resin will not bear use bad. Moreover, although various denaturation silicone oil, such as fluorine denaturation silicone oil, is marketed besides the above, since the many have a bad influence on the photograph nature of a photographic film, it is important for silicone oil as for them to select carefully and use it.

[0359] In addition, as for the injection-molding conditions of the upper case 11 and the bottom case 12, the injection molding cycle made temperature at the time of the ejection of an injection-molded product 50 degrees C from metal mold for 10 seconds. Of course, injection-molding conditions are not limited to this.

[0360] If skin temperature rose at 75 degrees C or more, since deformation of an injection-molded product and the quality of photosensitive material contained would deteriorate, when the injection-molded product fabricated with the high-impact-polystyrene resin constituent which does not contain the conventional fibrous packing material was sealed neither into a makeup small box nor a protection bag, it had the problem that practicality was missing. However, also after the photograph film cartridge 10 manufactured using the thermoplastics constituent of this invention which was mentioned above was left on the basis of the natural light of 80000 luxs for 1 hour, change did not occur in rigidity, thermal resistance, and dimensional stability at all, but there was no effect also in deformation of the dimensional accuracy and the appearance related to camera fitness, or the quality of a photographic film contained.

[0361] Next, it can set as the 2nd example of the injection-molded product for photosensitive material to the photograph film cartridge of the same configuration as the 1st example of the above. The presentation of the thermoplastics constituent which constitutes the upper case 11 and the bottom case 12 MFR 520 kg/cm² and a bending modulus of elasticity for 5.0g / 10 minutes 25100 kg/cm², BIKATTO softening temperature [a (melt flow rate)] [the tensile strength in the yield point] [285 kg/cm² and Izod impactive strength] [6.7 kg-cm/cm and flexural strength] For (5kg load), 95 degrees C and heat deflection temperature (18.6kg load) are [83 degrees C and Rockwell hardness (M scale)] 42M. The high-impact-polystyrene resin which contains the butadiene rubber whose particle diameter is 1.02 micrometers 5.3% of the weight 78.1 % of the weight, The aspect ratio of a particle 0.4% 5.0 % of the weight of 1.5 titanium dioxides, [pH] [7.7 and mean particle diameter] [21nm and a total sulfur content] The aspect ratio of a particle the titanic-acid potash fiber of 30 (the path of 0.4 micrometers, die length of 12 micrometers) 15 % of the weight, Viscosity the dimethylpolysiloxane of 10000 stokeses 1.5 % of the weight, 0.2 % of the weight shall be contained [calcium stearate] for 0.2 % of the weight and zinc stearate. Furthermore, although what carried out the spray coating cloth of the coating containing 10 % of the weight of furnace carbon black so that it might become 1 micrometer in thickness was used for the rear face of this injection-molded product and the photograph film cartridge was manufactured Like said 1st example, also after being left on the basis of the natural light of 80000 luxs for 1 hour, change did not occur in rigidity, thermal resistance, and dimensional stability at all, but there was no effect also in deformation of the dimensional accuracy and the appearance related to camera fitness, or the quality of a photographic film contained.

[0362] Next, it can set as the 3rd example of the injection-molded product for photosensitive material to the photograph film cartridge of the same configuration as the 1st example of the above. The presentation of the thermoplastics constituent of the layer by the side of the front face of the upper case 11 and the bottom case 12 MFR 520 kg/cm² and a bending modulus of elasticity for 5.0g / 10 minutes 25100 kg/cm², BIKATTO softening temperature [a (melt flow rate)] [the tensile strength in the yield point] [285 kg/cm² and Izod

impactive strength] [6.7 kg-cm/cm and flexural strength] For (5kg load), 95 degrees C and heat deflection temperature (18.6kg load) are [83 degrees C and Rockwell hardness (M scale)] 42M. The high-impact-polystyrene resin which contains the butadiene rubber whose particle diameter is 1.02 micrometers 5.3% of the weight 78.1 % of the weight, pH — 7.7 and mean particle diameter — the aspect ratio of a particle 0.4% with 5.0 % of the weight of rutile titanium dioxides of 1.5 [1.2nm and a refractive index] [2.76 and specific gravity] [4.2 and Mohs hardness] [6.0 and a total sulfur content] The aspect ratio of a particle the titanico-acid potash fiber of 30 (the path of 0.4 micrometers, die length of 12 micrometers) 15 % of the weight, Viscosity the dimethylpolysiloxane of 10000 stokeses 1.5 % of the weight, 0.2 % of the weight shall be contained [calcium stearate] for 0.2 % of the weight and zinc stearate. The presentation of the thermoplastics constituent of the layer by the side of the rear face of the upper case 11 and the bottom case 12 MFR 520 kg/cm² and a bending modulus of elasticity for 5.0g / 10 minutes 25100 kg/cm², BIKATTO softening temperature [a (melt flow rate)] [the tensile strength in the yield point] [285 kg/cm² and Izod impactive strength] [6.7 kg-cm/cm and flexural strength] For (5kg load), 95 degrees C and heat deflection temperature (18.6kg load) are [83 degrees C and Rockwell hardness (M scale)] 42M. The high-impact-polystyrene resin which contains the butadiene rubber whose particle diameter is 1.02 micrometers 5.3% of the weight 82.1 % of the weight, pH — 7.7 and mean particle diameter — 21nm and a refractive index — the aspect ratio of a particle the furnace carbon black of 1.2 with 1.0 % of the weight 0.4% [1.61 and specific gravity] [1.8 and Mohs hardness] [2.0 and a total sulfur content] The aspect ratio of a particle the titanico-acid potash fiber of 30 (the path of 0.4 micrometers, die length of 12 micrometers) 15 % of the weight, Although what the viscosity of 23 degrees C contains 1.5 % of the weight and calcium stearate for the dimethylpolysiloxane of 10000 stokeses, contains 0.2 % of the weight for 0.2 % of the weight and zinc stearate, and carried out 2 color injection molding was used and the photograph film cartridge was manufactured As well as said 1st and 2nd examples after being left on the basis of the natural light of 80000 luxs for 1 hour Change did not occur in rigidity, thermal resistance, and dimensional stability at all, but there was no effect also in the dimensional accuracy related to camera fitness, deformation of an appearance, or the quality of a photographic film contained.

[0363] Thus, also in which example of the above 1-3, by carrying out injection molding of the upper case 11 of the cartridge body 13, and the bottom case 12 using the thermoplastics constituent of this invention, it excels in the outstanding high appearance of commodity value, and thermal resistance, and there can be few dimensional changes, protection-from-light nature can be secured completely, and the photograph film cartridge 10 which does not have a bad influence on a photographic film can be manufactured.

[0364] In addition, as an example of representation of the suitable resin for shaping of a photograph film cartridge, polystyrene resin, high-impact-polystyrene resin, styrene acrylonitrile copolymer resin, the styrene-acrylonitrile butadiene copolymer resin, polypropylene resin, high-density-polyethylene resin, polyethylene terephthalate resin, polybutyrene terephthalate resin, polycarbonate resin, polyvinyl chloride resin, or those modified resin is suitable besides a resin constituent which was stated in the above-mentioned example. The high density gay polyethylene resin of 1.1-5, high density ethylene-alpha olefine copolymer resin, gay polypropylene resin, the propylene-alpha olefin copolymer resin, and crystalline syndiotactic polystyrene resin have the desirable molecular weight distribution which carried out polymerization manufacture especially using the single site catalyst (the example of representation is a metallocene catalyst), and it is crystalline syndiotactic polystyrene resin most preferably.

[0365] As compared with polymer resin with other joint formats, crystalline syndiotactic polystyrene resin has very high crystallinity, and specific gravity and its mechanical strength are large. In this invention, especially, as a desirable injection-molding ingredient, injection-molding nature and dimensional accuracy should be excelled in using the thermoplastics constituent with which a melt flow rate (G conditions of ASTM D 1238-88; it measures by the temperature of 200 degrees C and 5kg of piston loads) contains for 1-50g / 10 minutes, and a molecular weight distribution contains the crystalline syndiotactic polystyrene resin of 1.1-10 more than weight %, and improvement in thermal resistance, chemical resistance, abrasion resistance, and damage resistance is aimed at.

[0366] Moreover, it becomes possible to raise thermal resistance by selecting carefully and using that whose melting point which came to carry out polymerization manufacture of the styrene monomer using the single site catalyst, and was measured by the GPC method also in syndiotactic polystyrene resin is 220-310 degrees C, without reducing the physical reinforcement of an injection-molded product. Thereby, deformation by the heat and impact of an injection-molded product is prevented, and adhesion of optical fogging, an abrasion, a bruise, and wear kudzu etc. can prevent generating of failure to which the photograph nature of photosensitive material is reduced.

[0367] The syndiotactic polystyrene resin said to this invention is a styrene system polymer which is styrene

system polymer resin which has syndiotactic structure, and has 50% or more of stereoregularity 40% or more 30% or more with 85% or more or a racemic PENTA head especially 80% or more preferably 70% or more by racemic die ADDO.

[0368] Specifically, the polystyrene resin of stereoregularity, Pori (alkyl styrene) resin, Pori (halogenation styrene) resin, Pori (alkyl halide styrene) resin, Pori (alkoxy styrene) resin, Pori (vinyl benzoate) resin, these copolymer resin and such mixture, or the copolymer resin including these structural units is pointed out.

[0369] As an example of representation of Pori (alkyl styrene) resin For example, Pori (methyl styrene) resin, Pori (ethyl styrene) resin, Pori (propyl styrene) resin, Pori (butyl styrene) resin, Pori (phenyl styrene) resin, There is Pori (vinylstyrene) resin etc. and Pori (chloro styrene) resin, Pori (bromostyrene) resin, Pori (fluoro styrene) resin, etc. are mentioned as an example of representation of Pori (halogenation styrene) resin, for example.

[0370] As an example of representation of Pori (alkoxy styrene) resin, Pori (methoxy styrene) resin, Pori (ethoxy styrene) resin, etc. are mentioned, for example. In these resin, Pori (styrene) resin and Pori (methyl styrene) resin are especially desirable, and Pori (styrene) resin is the most desirable. In addition to the homopolymer mentioned above, it may be copolymer resin, and when it needs impact strength-proof, the copolymer resin of these syndiotactic polystyrene resin is more desirable.

[0371] There are polar vinyl monomers, such as diene monomers, such as olefin monomers, such as a propylene, others, for example, ethylene, a butene, a hexene, and octene, a butadiene, and an isoprene, an annular olefin monomer, an annular diene monomer, a methyl methacrylate, a maleic anhydride, and acrylonitrile, etc. [monomer / which forms the styrene system copolymer resin mentioned above as an example of representation of the comonomer component of such copolymer resin]

[0372] What copolymerized synthetic rubber, alkyl styrene, hydrogenation polystyrene, and halogenation polystyrene in this by using styrene as a principal component among these is desirable, and butadiene rubber, Para-methyl styrene, and Para-tertiary butyl styrene have more desirable especially desirable butadiene rubber, polyisoprene rubber, isobutylene rubber, Para-methyl styrene, meta-methyl styrene, Para-tertiary butyl styrene, Para-chloro styrene, and hydrogenation polystyrene especially.

[0373] the amount of these comonomers — less than [30 mol %] — desirable — less than [20 mol %] — more — desirable — less than [15 mol %] — especially — desirable — less than [10 mol %] — it is less than [7 mol %] most preferably. if the amount of a comonomer exceeds 30-mol %, rigidity not only runs short, but it will have a bad influence on the photograph nature of photosensitive material (the increment in fogging, the abnormalities in sensibility, abnormalities in coloring, etc.) — it becomes like, and becomes expensive and utilization is difficult.

[0374] Moreover, syndiotactic polystyrene resin and other thermoplastics may be blended and used. As a desirable thermoplastics component for Brent, syndiotactic polystyrene resin which was mentioned above, the polystyrene resin which has atactic structure, common gay polystyrene resin and conventional high-impact-polystyrene resin, the polystyrene resin of rubber content, unsaturated-carboxylic-acid graft denaturation thermoplastics, and a polystyrene resin system compatibilizer are desirable from a viewpoint of compatibility.

[0375] They are the polystyrene resin with which especially desirable one has syndiotactic structure, the polystyrene resin which has atactic structure, the high-impact-polystyrene resin of the conventional polystyrene resin synthetic-rubber content of amorphous nature, and unsaturated-carboxylic-acid graft denaturation thermoplastics. These additions are 20 or less % of the weight most preferably 30 or less % of the weight especially preferably 40 or less % of the weight less than 50% of the weight. If the content of syndiotactic polystyrene resin is not 50 % of the weight or more, it becomes impossible to offer the injection-molded product which has the description which was excellent in this inventions, such as thermal resistance, chemical resistance, and abrasion resistance.

[0376] the weight average molecular weight of syndiotactic polystyrene resin — 20,000–1 million — desirable — 50,000–900,000 — more — desirable — 100,000–800,000 — especially — desirable — 150,000–700,000 — it is 200,000–600,000 most preferably. an outstanding property which mentioned above molecular weight distribution (weight-average-molecular-weight M_w / number-average-molecular-weight M_n), and dimensional accuracy reservation sake — 1.1–10 — desirable — 1.3–8 — more — desirable — 1.5–6 — especially — desirable — 1.7–5 — it is 1.9–4 most preferably.

[0377] Such syndiotactic polystyrene resin can be manufactured by carrying out the polymerization of the styrene monomer indicated below by making a titanium compound, and water and the condensation product of trialkylaluminium into a catalyst. Moreover, it can manufacture by carrying out a polymerization, using as a catalyst the compound with which a titanium compound and a cation, and two or more radicals consist of an anion combined with the element. As most desirable polymerization method, polymerization activity is large, consequently carries out polymerization manufacture of the styrene monomer using the single site catalyst (a

typical thing is a metallocene catalyst) which can lessen catalyst residue.

[0378] As an example of representation of such a single site catalyst A screw Zirconium chloride, a screw (Cyclo pen TAJIENIRU) Zirconium dichloride, a screw (Cyclo pen TAJIENIRU) Titanium dichloride, a screw (Cyclo pen TAJIENIRU) Hafnium dichloride, a screw (Cyclo pen TAJIENIRU) Zirconium dichloride, screw (methyl cyclo pen TAJIENIRU) titanium dichloride, screw (butyl cyclo pen TAJIENIRU) zirconium dichloride, screw (pentamethyl cyclo pen TAJIENIRU) zirconium dichloride, (Methyl cyclo pen TAJIENIRU) Methylenebis (butyl cyclo pen TAJIENIRU) zirconium dichloride etc. is mentioned.

[0379] As a process of a styrene monomer, although there are the cracking distillation method of meat silicic acid, the reduction dehydrating method of an acetophenone, a demineralization acid process of ethyl-chloride benzole, a method of dehydrating phenyl alcohol, composition, a dehydrogenation method of ethyl benzole, etc., since it is rare to have a bad influence on the photograph nature of photosensitive material and it is cheap, composition and the dehydrogenation method of ethyl benzole are the most desirable. This process compounds ethyl benzole (ethylbenzene) from benzene and ethylene, and it uses it, dehydration of ethyl benzole refining it after generating a styrene monomer (ethyl benzole contains 1% or less as 98% or more of purity, and an impurity).

[0380] Moreover, without reducing injection-molding nature, in order to obtain the injection-molded product excellent in abrasion resistance and damage resistance, it is desirable [thermal resistance is high, and] to make high the resin temperature and the die temperature at the time of injection molding. This point and crystalline syndiotactic polystyrene resin have the high melting point as compared with other resin, and can make high resin temperature at the time of injection molding. In this invention, while the fluidity of resin increases and injection-molding nature improves by making resin temperature at the time of injection molding into 230-350 degrees C, and making a die temperature into 50-200 degrees C, the injection-molded product which whose physical reinforcement is large, is excellent in abrasion resistance and damage resistance, and is moreover excellent in chemical resistance and thermal resistance can be obtained.

[0381] Furthermore, raise injection-molding nature, raise dimensional accuracy, the catalyst residue which has a bad influence on the photograph nature of photosensitive material is made to defang, and it serves to suppress generating of the screw and cylinder of an injection molding machine, and the rust of metal mold. It is desirable especially in this invention to make fatty-acid metal salt system lubricant contain 0.01 to 10% of the weight.

[0382] Furthermore, the injection-molded product with which it is made indispensable again to secure full protection-from-light nature from the application, For example, the photograph film cartridge made of resin used for the Advanced Photo System (APS) which is an advanced photo system, The spool for photographic films, a film unit with a lens, an instant film unit, In the case of a sheet film pack, a sheet film electrode holder, a camera, etc. A molecular weight distribution especially the syndiotactic polystyrene resin of 1.1-10 preferably 65% of the weight or more 50% of the weight or more for 1-50g / 10 minutes 80 % of the weight or more, [a melt flow rate] While using the thermoplastics constituent which contains 0.05 - 40 % of the weight for the protection-from-light nature matter at least as a molding material 0.50 or less % of the weight, preferably, after it makes it dry until the moisture content in this thermoplastics constituent becomes 0.10 or less % of the weight preferably especially, 0.30 or less % of the weight by carrying out injection molding of the resin temperature as 230-350 degrees C Generating of a silver line, foaming, a weld line, a short shot, etc. can be prevented, and the good injection-molded product of an appearance can be obtained.

[0383] in this case, one or more sorts of the various lubricant which serves to raise the fluidity of a thermoplastics constituent and to make injection-molding nature improve — 0.01 - 10-% of the weight content ***** — things are desirable. It is most desirable to make the below-mentioned silicone system lubricant contain in a case to raise the fluidity of resin, to shorten a molding cycle, raise physical reinforcement, raise protection-from-light capacity, and raise injection-molding nature, and it is most desirable to a case to raise amelioration of photograph nature, improvement in rust-proofing nature, and the dispersibility of the protection-from-light nature matter to make fatty-acid metal salt system lubricant contain.

[0384] When dimensional accuracy reservation, reservation on the strength [physical], the improvement in ultrasonic welding fitness, etc. are especially taken into consideration a melt flow rate — 1.0-50g / 10 minutes — desirable — 2.0-30g/— for 10 minutes more — desirable — 2.2-20g / 10 minutes — especially — desirable — 2.5-10g/— for 10 minutes The synthetic rubber for 2.7-7g / 10 minutes is high-impact-polystyrene resin contained especially 0.7 to 6% of the weight most preferably 0.5 to 8% of the weight 0.3 to 10% of the weight 0.2 to 13% of the weight 0.1 to 15% of the weight most preferably.

[0385] the desirable need property of others of this resin — the point of deformation prevention to a bending elastic modulus — 15000 kg/cm² the above — desirable — 18000 kg/cm² the above — especially —

desirable — 20000 kg/cm² — most — desirable — 22000 kg/cm² It is above and 80 degrees C or more of 85 degrees C or more of 90 degrees C or more of BIKATTO softening temperatures (15kg load) are 95 degrees C or more most preferably especially preferably.

[0386] Moreover, this invention cannot be restricted to the photograph film cartridge of a configuration of having mentioned above, and can be applied to the photographic-film cartridge made of the resin of other configurations, a film unit with a lens and an instant film unit, the various spools for roll films, a cartridge and various sheet film packs, a sheet film pack holder, a sheet film unit, the roll-like sensitive-material magazines for ** room loading (a photographic film, printing paper, full color thermal paper, etc.), etc. Although the example of representation of a configuration with desirable applying this invention to below is indicated, this invention is not limited to these and can be used combining all well-known configurations.

[0387] The photosensitive material (silver halide sensitive material) which supported the magnetic-recording layer As indicated by the JP,6-35118,A, JP,6-17528,A, and Japan Institute of Invention and Innovation public presentation technical report 94-6023 grade at the detail The thin layer base material of the polyester heat-treated beforehand, for example, a polyethylene aromatic series dicarboxy rate system polyester base material, is used. The thickness more preferably 50-200 micrometers 50-300 micrometers 80-115 micrometers, Heat treatment (annealing) of the 85-105-micrometer thing is especially carried out preferably for 1 to 1500 hours at the temperature below 40-degree-C or more glass transition temperature. UV irradiation given in JP,43-2603,B, JP,43-2604,B, JP,45-3828,B, etc., Corona discharge given in JP,48-5043,B, JP,51-131576,A, etc., Surface treatment is performed to JP,35-7578,B, JP,46-43480,B, etc. by the glow discharge of a publication etc. Perform the under coat of a publication on U.S. Pat. No. 5,326,689 specifications etc., and the under-coating layer indicated by the U.S. Pat. No. 2,761,791 specification etc. if needed is prepared. The ferromagnetic particle of a publication is applied to JP,59-23505,A, JP,4-195726,A, JP,6-59357,A, etc., and it is constituted.

[0388] In addition, the magnetic layer mentioned above may be formed in the shape of [which was indicated by JP,4-124642,A, JP,4-124645,A, etc.] a stripe. Furthermore, antistatic treatment of a publication may be performed to JP,4-62543,A etc. if needed, and, finally a silver halide emulsion may be applied. In addition, the silver halide emulsion used here has the thing of a publication good for JP,4-166932,A, JP,3-41436,A, JP,3-41437,A, etc.

[0389] As for such a photosensitive material, it is desirable to manufacture by the manufacture management method of a publication to JP,4-86817,B etc., and to record manufacture data on JP,6-87146,B etc. by the approach of a publication. then — or according to the approach indicated by JP,4-125560,A etc. before that, rather than the conventional 135 size film, it cuts into band-like [of a narrow width], and each of the exposure screen specified to one side edge smaller than before is made to correspond, and every two perforation is punched.

[0390] Thus, the made photographic film is used at JP,4-157459,A etc., putting into a cartridge given in bodies of a cartridge, such as a cartridge package object (body of a cartridge) of a publication, and a cartridge of the example of JP,5-210202,A given in drawing 9 or a U.S. Pat. No. 4,221,479 specification, a U.S. Pat. No. 4,834,306 specification, a U.S. Pat. No. 4,834,366 specification, a U.S. Pat. No. 5,226,613 specification, a U.S. Pat. No. 4,846,418 specification, etc.

[0391] As the cartridge or the body of a cartridge used here, what can be completely contained to the point of a photographic film is desirable from a viewpoint of protection-from-light nature reservation as indicated by the U.S. Pat. No. 4,848,693 specification, the U.S. Pat. No. 5,317,355 specification, etc. Furthermore, what had a lock device as indicated by the U.S. Pat. No. 5,296,886 specification etc., the thing on which a busy condition is displayed to be indicated by the U.S. Pat. No. 5,347,334 specification etc., or the thing which has a double exposure prevention function is desirable. Moreover, what is easily equipped with a photographic film only by inserting a photographic film in a cartridge may be used as indicated by JP,6-85128,A etc.

[0392] In this way, the created photograph film cartridge can be used for how to enjoy photography, a development, and various photographs appropriate using the camera described below, a developing machine, and a lab device. For example, the camera of JP,6-8886,A and a simple loading type given in JP,6-99908,A, Are in the middle of the camera of JP,6-57398,A and an automatic winding-up type given in JP,6-101135,A, and photography given in JP,6-205690,A, and a photograph film cartridge is taken out. Other photograph film cartridges, an exchangeable camera, and JP,5-293138,A, The information at the time of photography given in JP,5-283382,A, for example, a panoramic exposure, Hi-Vision photography and the camera which can usually carry out magnetic recording of the photography (the magnetic recording which can perform selection of a print aspect ratio is possible) to a film, If the camera to which busy condition display capabilities, such as a camera which has the double exposure prevention function of a publication in JP,6-101194,A, and a film given in JP,5-150577,A, were attached is used, the function of a film cartridge (cartridge) can be demonstrated

enough.

[0393] Thus, the photoed film may be processed with the auto-processor of a publication to JP,6-222514,A and JP,6-222545,A, or may use the optional feature of the aspect ratio of a publication for JP,6-95265,A and JP,4-123054,A in the midst before processing, or the back. If it is cinema mold development in case a development is performed, to JP,5-119461,A, by the approach of a publication, a splice will be carried out and it will process. Moreover, in case the present stage processing is carried out, attaching of a publication and DETATCHI processing are performed to JP,6-148805,A the back.

[0394] After performing such processing, PURINTOHE conversion of the film information may be carried out through the back print of color pay PAHE, and a front print by each approach given in JP,2-184835,A, JP,4-186335,A, and JP,6-79968,A. Furthermore, you may return to a customer with an index print and a return cartridge given in JP,5-11353,A and JP,5-232594,A. These photograph film cartridges can also do the way of enjoying oneself which used [Japanese Patent Application No. No. 327194 / five to / , and Japanese Patent Application No. / No. 9063 / six to] the picture input device of a publication.

[0395] Next, the film pack which contained two or more sheet-like photographic films is taken and mentioned as the 4th example of the injection-molded product for photosensitive material of this invention. Drawing 4 is a decomposition perspective view of a film pack holder which uses the sheet-like photographic film for ** room loading for the film pack and it which were contained at the time of two or more sheet protection from light.

Since it became timeout time, translation result display processing is stopped.

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the appearance perspective view showing the photograph film cartridge as an injection-molded product for photosensitive material concerning the example of this invention.

[Drawing 2] It is the decomposition perspective view showing the photograph film cartridge as an injection-molded product for photosensitive material concerning the example of this invention.

[Drawing 3] It is the explanatory view in the photograph film cartridge of drawing 1 showing near a spool.

[Drawing 4] They are a film pack as an injection-molded product for photosensitive material concerning the example of this invention, and the perspective view of a film pack holder.

[Description of Notations]

10 Photograph Film Cartridge

11 Upper Case

12 Bottom Case

14 Photographic Film

15 Spool

23 Flange

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-254092

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月25日

(51) Int.Cl.⁶

G 0 3 C 3/00

識別記号

5 6 6

5 6 0

F I

G 0 3 C 3/00

5 6 6 A

5 6 6 P

5 6 0 E

5 6 0 F

5 6 0 N

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 54 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-56330

(22) 出願日

平成 9 年(1997) 3 月11日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 赤尾 睦男

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小林 和憲

(54) 【発明の名称】 写真感光材料用射出成形品

(57) 【要約】

【課題】 商品価値の高い優れた外観と、耐熱性に優れ、寸法変化が少なく、難燃性を向上でき、遮光性を完全に確保でき、写真フイルムの写真性に悪影響を与えることがない写真感光材料用射出成形品を提供する。

【解決手段】 熱可塑性樹脂100重量部と、粒子のアスペクト比が3以下の粉末状遮光性物質を0.1~40重量部と、粒子のアスペクト比が5以上の繊維状充填材1~50重量部とを必須成分とする熱可塑性樹脂組成物を用いて射出成形した。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂100重量部と、粒子のアスペクト比が3以下の粉末状遮光性物質を0.1〜40重量部と、粒子のアスペクト比が5以上の繊維状充填材1〜50重量部とを必須成分とする熱可塑性樹脂組成物を用いて射出成形したことを特徴とする写真感光材料用射出成形品。

【請求項2】 前記熱可塑性樹脂組成物は、顔料分散物質を含有することを特徴とする請求項1記載の写真感光材料用射出成形品。

【請求項3】 前記熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性エラストマーを含有することを特徴とする請求項1記載の写真感光材料用射出成形品。

【請求項4】 前記熱可塑性樹脂組成物は、少なくとも1種類以上の相溶化剤を含有することを特徴とする請求項1ないし3いずれか記載の写真感光材料用射出成形品。

【請求項5】 前記熱可塑性樹脂組成物は、少なくとも1種類以上のシングルサイト触媒を用いて重合製造した熱可塑性樹脂を含有することを特徴とする請求項1ないし4いずれか記載の写真感光材料用射出成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、写真感光材料に用いるのに最適な写真感光材料用射出成形品に関し、更に詳しくは、物理強度と顔料の分散性に優れた写真感光材料用射出成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】例えば、米国特許第5317355号明細書には、写真フィルムを先端までスプールに巻き付けて樹脂製のカートリッジ本体内に収納し、これをカメラ等に装填した後にスプールを回転させて、カートリッジ本体に設けた開口から写真フィルムを繰り出すようにした新写真システムであるアドバンスフォトシステム（以後APSと称する）に用いる樹脂製の写真フィルムカートリッジが記載されている。

【0003】また、例えば、実公平5-2919号公報には、未露光の写真フィルムパトローネを収納し、簡単な撮影機構を備え、カーボンブラックとゴムを含有するポリスチレン樹脂組成物で形成されたユニット本体からなるレンズ付きフィルムユニットが記載されている。

【0004】更に、特開平5-341378号公報や、特開平5-341379号公報には、シート状の写真フィルムを遮光状態で複数枚収納するシート写真フィルムパックと、このシート写真フィルムパックを収納した状態でカメラの背部に装着されるシート写真フィルムパックホルダーが記載されている。

【0005】上述したような、カートリッジ本体、ユニット本体、シート写真フィルムパック、およびシート写真フィルムパックホルダーの主な構成素材として、従来

より、遮光性の樹脂組成物が用いられている。このような樹脂組成物としては、例えば、ポリスチレン樹脂が一般的である。ポリスチレン樹脂は、成形品の寸法安定性が良く、無味・無臭・無毒であり、また、コスト的にも低廉なため、大量に作られている。

【0006】しかし、通常ホモポリスチレン樹脂は、油類及び有機溶剤の一部に侵されやすい、耐候性・耐熱性が不十分、帯電しやすい、耐破壊強度が劣る等のために、写真感光材料用射出成形品として完全遮光性が必須とされるカーボンブラック等の遮光性物質を含む遮光性の射出成形品においては、耐破壊強度がホモポリスチレン樹脂より優れるが、油類及び有機溶剤の一部に侵されやすく、耐熱性が不十分なブタジエンゴム等の合成ゴムをスチレンモノマーにグラフト共重合したゴム含有ポリスチレン樹脂（耐衝撃性ポリスチレン樹脂と一般に呼ばれている）などが使用される。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述したような、カートリッジ本体、ユニット本体、シート写真フィルムパック、および写真フィルムパックホルダー等を構成する従来の樹脂素材は、写真感光材料用射出成形樹脂素材として必要とされる耐熱性、物理強度（特に衝撃強度）、及び剛性が不足しているという問題がある。

【0008】特に、温度変化の激しい屋外等で使用されることも多い、これら写真感光材料用射出成形品を用いた感光材料包装体では、射出成形品の変形や寸法変化が大きくなり、光カブリや写真フィルム等の感光材料の給送不良等の問題がしばしば発生していた。また、冬季などに外部環境が氷点下になると、衝撃強度の劣化が大きくなり、成形品を誤って落下させてしまった時などに、容易に破損や変形を起こし、光カブリや写真フィルムの給送不良等が発生するという問題もあった。特に、世界中の屋外で使用される機会が多い樹脂製の写真フィルムカートリッジやレンズ付きフィルムユニットでは、上記の問題を解決する必要があった。

【0009】また、遮光性物質の分散性が良くないため、遮光性を維持するために遮光性物質の添加量を多くする必要があり、この結果、成形品の物理強度が低下するという問題も生じる。さらにまた、ブツやウエルドラインの発生が多くなったり、吸湿性が大きくなって銀条やショートショット等の成形障害が発生することが多くなるという問題が生じている。

【0010】本発明は、上記従来技術の問題点を考慮してなされたものであり、商品価値の高い優れた外観と、耐熱性に優れ寸法変化が少なく難燃性を向上でき、遮光性を完全に確保でき、写真フィルムの写真性に悪影響（カブリの発生、感度異常、階調異常、発色異常、濃度ムラ等）を与えないことがない写真感光材料用射出成形品を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の写真感光材料用射出成形品においては、熱可塑性樹脂100重量部と、粒子のアスペクト比が3以下の粉末状遮光性物質を0.1～40重量部と、粒子のアスペクト比が5以上の繊維状充填材1～50重量部とを必須成分とする熱可塑性樹脂組成物を用いて射出成形したものである。

【0012】請求項2においては、前記熱可塑性樹脂組成物に、顔料分散物質を含有したものである。請求項3においては、前記熱可塑性樹脂組成物に、熱可塑性エラストマーを含有したものである。請求項4においては、前記熱可塑性樹脂組成物に、少なくとも1種類以上の相溶化剤を含有したものである。請求項5においては、前記熱可塑性樹脂組成物に、少なくとも1種類以上のシングルサイト触媒を用いて重合製造した熱可塑性樹脂を含有したものである。

【0013】

【発明の実施の形態】先ず最初に、本発明の写真感光材料用射出成形品の構成素材である樹脂材料について説明する。写真感光材料用射出成形品を構成する樹脂材料は、熱可塑性樹脂を用いるのが好ましく、この熱可塑性樹脂に遮光性を付与するための遮光性物質と、繊維状充填材とを混練した熱可塑性樹脂組成物を用いるのが好ましい。また必要に応じて、滑剤、帯電防止剤、防滴剤、難燃剤、紫外線吸収剤、金属劣化防止剤、相溶化剤、熱可塑性エラストマー、無機あるいは有機顔料、加工助剤、酸化防止剤、芳香剤、乾燥剤、吸湿剤、キレート剤、核剤、可塑剤等、その他各種の添加剤を樹脂に写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼさない種類や添加量を適用する写真感光材料に合わせて選択して単独または2種類以上併用して含有させてもよい。

【0014】写真感光材料用射出成形品の樹脂材料に用いられる熱可塑性樹脂としては、特に好ましいものとして、従来公知の方法で重合製造した各種のポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、スチレン樹脂、ABS樹脂、アクリロニトリル-スチレン系樹脂、AAS(ASA)樹脂、AES樹脂(耐候性、耐衝撃性樹脂)シンジオタクチックポリスチレン樹脂、シングルサイト触媒を用いて重合製造した各種ポリエチレン樹脂、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、及びシングルサイト触媒を用いて重合製造したポリプロピレン樹脂、各種密度のホモポリエチレン樹脂、各種密度のエチレン・ α オレフィン共重合体樹脂、ポリスチレン系樹脂等が挙げられる。

【0015】その他の熱可塑性樹脂としては、塩化ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、繊維素誘導体樹脂、熱可塑性ポリウレタン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリ-4-メチルペンテン-1樹脂、ポリブテン-1樹脂等が挙げら

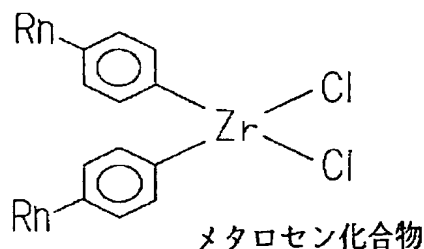
れる。

【0016】ところで、上述したシングルサイト触媒とは、従来の活性点の性質が不均一な“マルチサイト触媒”とは異なる活性点が均一な触媒のことを言い、略同一分子量(分子量分布、組成分布が狭い)の熱可塑性樹脂を製造するのに最適な触媒を言う。特に共重合体樹脂の場合は本発明の“シングルサイト触媒”を用いて製造すると、高活性な触媒なので使用量が少なく、その結果、樹脂中の触媒残渣が少なくなり、写真感光材料の写真性に対する悪影響が少なく、どの分子成分にも均等にコモノマーが挿入され、分子量分布、組成分布の小さい(狭い)熱可塑性樹脂となり、物理強度の大きい、ブロッキング防止性が優れたものとなる。

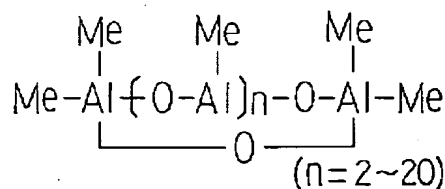
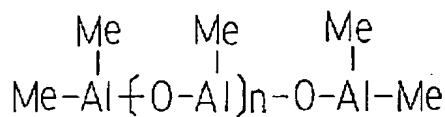
【0017】シングルサイト触媒の代表的なものは、1980年にドイツHamburg大学のKaminsky教授により高活性なポリエチレン樹脂重合触媒として発見された触媒であり、化1に示すように二塩化ジルコニウムに代表されるメタロセン化合物と、メチルアルミノキサンに代表される助触媒から成る触媒系であり、一般に有機溶媒には可溶であり、単一種の触媒活性点を持つ触媒である。

【0018】

【化1】



+



メチルアルミノキサン

【0019】本発明では、熱可塑性樹脂組成物中に50重量%以上含む場合は、重合製造適性、コスト、射出成

形性、寸法精度、物理強度、写真感光材料の写真性に対する影響力から、分子量分布が1.1~30、好ましくは1.2~20、より好ましくは1.3~15、特に好ましくは1.4~10、最も好ましくは1.5~5である熱可塑性樹脂を安価に製造可能なシングルサイト触媒を用いて重合したものであれば、化1に限定されるものではない。

【0020】例えば、現在までに公知になっている各種のシングルサイト触媒や今後開発されるシングルサイト触媒も、写真感光材料の写真性に悪影響を与えることなく、且つ写真感光材料用射出成形品として必要な特性を確保できる熱可塑性樹脂を重合製造可能であれば使用可能であることは言うまでもない。

【0021】代表例としては特開昭58-19309号公報、特開昭59-95299号公報、特開昭60-35006号公報、特開昭60-35007号公報、特開昭60-35008号公報等に開示されている。分子量分布が1.1未満であると重合製造が困難であり、20を越えると射出成形性や樹脂流動性は非常に良好になるが、50重量%以上含むと寸法精度、物理強度が低下し、高価な触媒を用いるメリットが無くなる。

【0022】本発明で特に好ましい代表的な内容を以下に開示するが、本発明はこれらに限定されないことは言うまでもない。好ましいシングルサイト触媒を構成する金属メタロセン系遷移金属化合物としては、ジルコニウム、ハフニウム、チタニウム、バナジウムに、シクロペンタジェニル基、インデル基、テトラヒドロインデル基、フルオニル基及びこれらの置換基が1~2結合しているか、あるいは、これらのうちの2つの基が共有結合で架橋したものが結合しており、他に水素原子、酸素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アリール基、カルボニル基、シリル基、ルイス塩基、ケイ素原子を含む置換基、不飽和炭化水素等の配位子を有するものが挙げられる。

【0023】さて、上述した熱可塑性樹脂の中で特に好ましいものとして、安価であり、かつ物理強度が大きく、剛性や耐熱性や耐摩耗性が優れ、写真性が良好で射出成形性も優れた高密度ポリエチレン樹脂は、重量平均分子量が20000~800000、好ましくは50000~600000、より好ましくは80000~500000、特に好ましくは100000~400000、最も好ましくは120000~300000である。また、密度は0.941 g/cm³以上、好ましくは0.946 g/cm³以上、より好ましくは0.950 g/cm³以上、特に好ましくは0.956 g/cm³以上、最も好ましくは0.960 g/cm³以上である。重量平均分子量が20000未満では、得られる成形物の耐摩耗性が不充分となり、重量平均分子量が800000を越えると、重合製造や射出成形が困難になったり、高価であったり、良好な外観が得られにくい

に好ましくない。本発明における重量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、標準のポリスチレンの検査線を用いて求めたポリスチレン換算の値である。

【0024】本発明に用いられる高密度ポリエチレン樹脂は、その性能を損なわない範囲内で他のモノマー、例えばプロピレン、ブテン-1、ペンテン、4-メチルペンテン-1、ヘキセン、オクテン、デセン等の α -オレフィン類、ブタジエン、イソブレン等のジエン類、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロペンタジエン等のシクロオレフィン類、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリレート類が共重合されていてもよい。これらのモノマー含有量は、0~20重量%、好ましくは0~10重量%、より好ましくは0~5重量%、特に好ましくは0~1重量%、最も好ましくは0~0.3重量%である。20重量%を越えると剛性の大きい0.941 g/cm³以上の密度の高い樹脂の重合製造が困難である。さらに、ゲート残りや糸ひき等の成形故障の発生が多くなり、成形サイクルも長くなり実用化困難となる。

【0025】前述した高密度ポリエチレン樹脂と同様に汎用樹脂でありながら物理強度が大きく、剛性や耐熱性や耐摩耗性が優れ、写真性が良好で射出成形性も優れたポリプロピレンは、樹脂組成物全体の剛性、耐熱性を向上させるために、プロピレン単独重合体部分のアイソタクチックペンダット分率が高いことが好ましい。特に0.950以上であることがよい。

【0026】ところで、このアイソタクチックペンダット分率とは、A. ZambelliらによってMacromolecules、6、925(1973年)に発表されている方法、即ち、C-NMRを使用して測定される結晶性ポリプロピレン分子鎖中の、ペンダット単位でのアイソタクチック連鎖、即ちプロピレンモノマー単位が5個連続してメソ結合した連鎖の中心にあるプロピレンモノマー単位の分率である。但し、NMR吸収ピークの帰属については、Macromolecules、8、687(1975年)による。

【0027】そして、タルクを剛性や耐熱性向上の目的で熱可塑性樹脂100重量部に対して5~40重量部添加することが好ましい。タルクの添加量が5重量部未満の場合、タルクを添加することによる剛性、耐熱性の向上効果に乏しく好ましくない。また、タルクの添加量が40重量部を越えた場合、耐衝撃性が低下して好ましくない。また、本発明に用いられるタルクは、乾式粉碎後に乾式分級して製造され、平均粒径が5.0 μ m以下のものであるが、好ましくは、0.5 μ m以上3.0以下のものがよい。平均粒径が5.0 μ mを越えた場合、耐衝撃性が低下して好ましくない。

【0028】上述したもの以外にも、本発明で特に好ましい熱可塑性樹脂は、各種の特性(物理強度、剛性、耐

熱性、耐摩耗性等)が優れ、特に高温下において安定な熱可塑性樹脂であれば、どの様なものでもよく、限定されるものではない。例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリブチレンナフタレート(PBN)等の芳香族ジカルボン酸とジオール、またはオキシカルボン酸などからなる芳香族ポリエステル樹脂、ナイロン6、ナイロン6-6、ナイロン6-10、ナイロン12、ナイロン46等のポリアミド系樹脂、エチレン、プロピレン、ブテン等を主成分とするオレフィン系樹脂、ホモポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリスチレン-アクリロニトリル共重合体、ABS等のスチレン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリアルキルアクリレート樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリフェニレンサルフィド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、フッ素樹脂等を挙げることができる。また、これらの熱可塑性樹脂は、2種類以上の任意の樹脂を混合して使用することもできる。特に相溶性より2種以上の樹脂を溶融混練したポリマーアロイ(Polymer alloy)が物理特性が優れ、外観も良好なので本発明では好ましい。

【0029】各種の特性(物理強度、剛性、耐熱性、耐摩耗性等)が優れており、写真性が良好で射出成形性も優れたポリカーボネート樹脂、又はポリカーボネート樹脂(以後PC樹脂と表示)と他の熱可塑性樹脂との混合物において用いることのできるPC樹脂としては、特に制限があるものではなく、芳香族フェノール系化合物とホスゲン又は炭酸ジエステルを反応させて製造される樹脂など、従来から公知のPC樹脂を広く使用することができる。また、本発明には、分岐を有するPC樹脂も使用することができる。

【0030】このようなPC樹脂としては、例えば、ビスフェノールAを主原料として溶剤法または溶融法などで合成されるPC樹脂を例示できる。本発明において用いることのできるPC樹脂の分子量としては、特に制限されるものではないが、例えば、塩化メチレン溶剤中で測定した粘度平均分子量が19000~30000の範囲のものをを用いるのが好ましい。

【0031】本発明においては、PC樹脂は単独でも、若しくは1種または2種以上の他の樹脂と混合して用いることができる。かかるPC樹脂と混合して用いることのできる樹脂としては、PC樹脂と混合可能な樹脂であれば特に制限はなく、例えば、芳香族ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリサルホン系樹脂、ポリフェニレンサルフィド系樹脂等を挙げることができる。

【0032】本発明に使用される熱可塑性樹脂の成分として使用される芳香族ポリカーボネート樹脂は、通常エ

ンジニアリング樹脂として使用される樹脂であり、二価フェノールとカーボネート前駆体を反応させることにより得られる芳香族ポリカーボネート樹脂である。

【0033】上述したような二価フェノールの代表的なものとしては、例えば、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称、ビスフェノールAと言う)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、4, 4-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)サルファイト、およびビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン等が挙げられる。

【0034】上述したような各種の二価フェノールの中でも、特に好ましいものとして、ビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカンであり、中でも、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが特に好ましい。カーボネート前駆体としては、カルボニルハライド、カーボネートエステル、又は、ハロホルメート等が使用され、具体的には、例えば、ホスゲン、ジフェニルカーボネート、又は二価フェノールのジハロホルメート等が挙げられる。

【0035】上述したような各種の二価フェノールとカーボネート前駆体とを反応させて芳香族ポリカーボネート樹脂を製造するにあたり、二価フェノールは単独、または2種類以上を使用することができ、必要に応じて触媒、分子量調節剤、酸化防止剤等を使用することができる。また、芳香族ポリカーボネート樹脂は、3官能以上の多官能性芳香族化合物を共重合した分岐ポリカーボネート樹脂であっても、2種類以上の芳香族ポリカーボネート樹脂の混合物であってもよい。

【0036】このような芳香族ポリカーボネート樹脂の分子量は、粘度平均分子量(M)で10000~50000、好ましくは11000~40000、より好ましくは12000~30000、特に好ましくは13000~25000である。粘度平均分子量(M)が10000未満の芳香族ポリカーボネート樹脂では、特定の無機充填剤を配合しても機械的強度を十分に向上することができない。また、粘度平均分子量(M)が50000を越える芳香族ポリカーボネート樹脂では、成形時の流動性に劣るため、押出、成形が困難となり、良好な成形品が得られ難い。

【0037】なお、本発明で言うところの粘度平均分子量(M)は、塩化メチレン100mlに、芳香族ポリカーボネート樹脂0.7gを20℃で溶解した溶液から求めた比粘度[η_{sp}]を、数1に示す式に挿入して求め

る。

【0038】

【数1】 $\eta_{sp}/c = \eta + 0.45 \times \eta^2 \cdot c$

但し η は極限粘度 ($1.23 \times 10^{-4} M^{0.83}$)

Mは粘度平均分子量

$c = 0.7$

【0039】本発明に使用される熱可塑性樹脂の内、エンジニアリングプラスチックであるポリアミド樹脂としては、半結晶性樹脂と非結晶性樹脂とを含み、一般にナイロン樹脂と言われているものを使用することができる。なお、ポリアミド樹脂は、ラクタムの開環重合反応で得られるポリアミド樹脂、炭素数4~12の飽和ジカルボン酸と、炭素数4~12のジアミンとを等モル量で縮合重合させることによって得られるポリアミド樹脂等が挙げられる。これらは、過剰にジアミン又はジカルボン酸を用いて、ポリアミド樹脂の末端がカルボキシル基よりアミン基が過剰になるようにしても良いし、また、その反対であっても良い。

【0040】具体的には、ポリカプロラクタム(6ナイロン)、ポリラウリンラクタム(12ナイロン)、ポリ-11-アミノウンデカン酸(11ナイロン)、ビス(p-アミノシクロヘキシル)メタンドデカノアミド、ポリヘキサメチレンアジバミド(6,6ナイロン)、ポリメタキシリレンアジバミド(MXD-6ナイロン)、ポリヘキサメチレンアセラミド(6,9ナイロン)、及び、ポリヘキサメチレンドデカノアミド(6,12ナイロン)などの各樹脂が挙げられる。

【0041】また、本発明においては、上述したような各単独重合樹脂や2種類以上の共重合体樹脂、または、これら単独及び共重合体樹脂の2種類以上のブレンド物であっても良く、ポリマーアロイであっても良く、これらに限定されるものではない。

【0042】今後、廃棄物、公害対策として、射出成形品の廃棄処理性を考慮した場合は、安価な6-ナイロン樹脂とポリカプロラクタム(12ナイトン)樹脂とポリエチレングリコールの3つの材料を混練した樹脂組成物を用いて射出成形した射出成形品が、光と微生物の両方で分解される特性を有するので、特に好ましい。この樹脂組成物は、光が当たるとポリエチレングリコールが分解されて粉々になり、その後、残留部分が土壌中の微生物によって分解される。

【0043】本発明に用いられる、各種の特性が優れた最も好ましい、エンジニアリングプラスチックの1つである、芳香族ポリエステル樹脂としては、芳香族または脂肪族ジオールと、芳香族または脂肪族二塩基酸とを縮合反応させて得られる樹脂であり、従来公知のものを広く使用することができる。

【0044】上述したような芳香族ポリエステル樹脂としては、例えば、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタ

レート(PEN)等の各樹脂を挙げることができる。これらの中でも、容量比6対4で混合したフェノール-テトラクロロエタンの混合溶剤で測定した場合の極限粘度が0.7~1.2の範囲内にあるものが好適である。

【0045】そして、ポリスチレン系樹脂としては、例えば、一般用のポリスチレン樹脂、耐衝撃性ポリスチレン樹脂(合成ゴムグラフト重合ポリスチレン樹脂とも言う)、スチレン-アクリロニトリル樹脂、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン樹脂、AES樹脂、スチレン-メタクリル酸メチル-アクリロニトリル樹脂、アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン樹脂、スチレン-ブタジエンブロック共重合体樹脂、スチレン-無水マレイン酸共重合体樹脂等が挙げられる。

【0046】ポリエチレン系樹脂としては、例えば、高密度ホモポリエチレン樹脂(HDPE)、低密度ホモポリエチレン樹脂(LDPE)、エチレン- α オレフィン共重合体樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、エチレン-プロピレン共重合体樹脂、エチレン-アクリル酸エステル共重合体樹脂、エチレン-グリシジル(メタ)アクリレート樹脂等を挙げることができる。

【0047】ポリプロピレン系樹脂としては、例えば、ポリプロピレン樹脂、プロピレン- α オレフィン共重合体樹脂、プロピレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、プロピレン-塩化ビニル共重合体樹脂等を挙げることができる。また、ポリアミド系樹脂としては、例えば、アミノカルボン酸化合物単独、或いは、ジカルボン酸化合物とジアミン化合物とからなる縮重合体樹脂、 α -カプロラクタム、または ω -カプロラクタムを開環重合して得られる樹脂を挙げることができる。

【0048】ポリエーテル系樹脂としては、例えば、ポリフェニレンエーテル(共)重合体樹脂、ポリエーテルイミド重合体等を挙げることができる。ポリスルホン酸系樹脂としては、例えば、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂等を挙げることができる。

【0049】上述したような各熱可塑性樹脂の中でも、特に芳香族ポリエステル樹脂、耐衝撃性ポリスチレン樹脂(ブタジエンゴム等の合成ゴム含有ポリスチレン樹脂)、及びスチレン-アクリロニトリル-ブタジエン樹脂(以後ABS樹脂と表示)が好適である。PC樹脂と他の熱可塑性樹脂との混合割合としては、特に限定されるものではないが、PC樹脂と他の熱可塑性樹脂との混合樹脂中にPC樹脂が30重量%以上、好ましくは40重量%以上、特に好ましくは50重量%以上、最も好ましくは70重量%以上になるように、これら両者を混合することが好ましい。

【0050】PC樹脂を含有することにより寸法精度、耐熱性、剛性、耐摩耗性、耐衝撃強度等が写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼすことが少ないで向上させることができるので、カメラ、ミニラボやその他の写真フィルムや印画紙の現像処理機、シート写真フィルムパック

ホルダー等、重量が100g以上の写真感光材料用射出成形品として最適である。

【0051】本発明に用いられるエンジニアリングプラスチックの1つである、ポリフェニレンエーテル系樹脂の単独重合体樹脂の代表例としては、例えば、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-n-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジ-n-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-n-ブチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロロエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-クロロエチル-1,4-フェニレン)エーテル等のホモポリマーを挙げることができる。

【0052】ポリフェニレンエーテル共重合体の代表例としては、例えば、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体樹脂、又は、o-クレゾールとの共重合体樹脂、或いは、2,3,6-トリメチルフェノール及びo-クレゾールとの共重合体樹脂等、ポリフェニレンエーテル構造を主体とするポリフェニレンエーテル共重合体樹脂を包含する。

【0053】また、本発明に用いるポリフェニレンエーテル系樹脂は、本発明の課題に反しない限り、ポリフェニレンエーテル樹脂中に存在させてもよいことが、従来から提案されている、他の各種のフェニレンエーテルユニットを部分構造として含んでいても何ら差し支えない。これらの内、少量共存させて良いことが提案されているものの例としては、例えば、特願昭63-12698号、及び特開昭63-301222号公報に記載されている、2-(ジアルキルアミノメチル)-6-メチルフェニレンエーテルユニットや、2-(N-アルキル-N-フェニルアミノメチル)-6-メチルフェニレンエーテルユニット等を挙げることができる。

【0054】さらに、例えば、特開平2-276823号公報の第9頁右上欄の図を除いた上より第7行～第10頁左上欄第16行までの記載、特開昭63-108059号公報の第8頁左上欄第4行～左下欄第1行までの記載、及び、特開昭59-59724号公報の第2頁左下欄下から第4行～右下欄第3行の記載等に例示されている、炭素-炭素2重結合をもつ化合物により変性されたポリフェニレンエーテル樹脂も含む。

【0055】これらのポリフェニレンエーテル樹脂において、炭素-炭素2重結合をもつ化合物により変性されたポリフェニレンエーテル樹脂が好ましい。このような、炭素-炭素2重結合をもつ化合物としては、例え

ば、スチレン、炭素数9以上22以下のアルキル、アルケニル、アラルキル、シクロアルキル基とのアクリル酸エステル樹脂、及びメタクリル酸エステル樹脂が好ましい。

【0056】本発明に用いるポリフェニレンエーテル樹脂は、分子量が、数平均分子量で約1000～10000であることが好ましい。更に好ましくは、約6000～60000の範囲のものである。なお、本発明における数平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以後GPCと表示)により、標準のポリスチレンの検量線を用いて求めたポリスチレン換算の数平均分子量である。

【0057】次に、本発明に用いられる熱可塑性樹脂に遮光性を付与するための遮光性物質の代表的な例を以下に示す。

1. 無機化合物

A. 酸化物； シリカ、ケイ藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化鉄(鉄黒)、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化アンチモン、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、酸化ベリリウム、軽石、軽石バルーン、アルミナ繊維等

B. 水酸化物； 水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム等

C. 炭酸塩； 炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト、ドーソナイト等

【0058】D. (亜)硫酸塩； 硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸アンモニウム、亜硫酸カルシウム等

E. ケイ酸塩； タルク、クレー、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスバルーン、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト等

F. 炭素； カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維、炭素中空球等

G. その他； 鉄粉、銅粉、鉛粉、アルミニウム粉、硫化モリブデン、ボロン繊維、炭化ケイ素繊維、黄銅繊維、チタン酸カリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、ホウ酸カルシウム、ホウ酸ナトリウム、アルミニウムペースト、タルク等

【0059】2. 有機化合物

木粉(松、樫、ノコギリクズなど)、殻繊維(アーモンド、ピーナッツ、カシューナッツ、ヘーゼルナッツ、マカダミアナッツ、モミ殻など)、木綿、ジュート、紙細片、セロハン片、ナイロン繊維、ポリプロピレン繊維、デンパン(変性デンパン、表面処理デンパンも含む)、芳香族ポリアミド繊維等

【0060】これら遮光性物質の中で、写真性に悪影響を及ぼすことが少なく、150℃以上の射出成形下でも熱に安定であり、射出成形品を不透明化する無機化合物が好ましく、特に、遮光性、耐熱性、耐光性が優れ比較的の不活性な物質である、光吸収性のカーボンブラックと窒化チタンとグラファイト、及び鉄黒が好ましい。最

も好ましい遮光性物質は、安価で遮光能力が大きく、写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼすことが少なく、200℃以上でも熱に安定であり、人体に無害であり、焼却処理が可能であり、且つ、熱可塑性樹脂の熱安定化作用があり、太陽光下で長期間使用しても劣化が殆ど射出成形品に発生しない優れた作用もあるカーボンブラックである。

【0061】本発明において最も好ましい遮光性物質である、カーボンブラックの原料による分類例をあげるとガスブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラック、アントラブラック、アセチレンブラック、ケッチェンカーボンブラック、サーマルブラック、ランプブラック、油煙、松煙、アニマルブラック、ベジタブルブラック等がある。

【0062】好ましいカーボンブラックの市販品の代表例としては、例えば、三菱化学製のカーボンブラック#20(B)、#30(B)、#33(B)、#40、#41(B)、#44(B)、#45(B)、#50、#55、#100、#600、#950、#1000、#2200、#2200(B)、#2400(B)、MA8、MA11、MA100等が挙げられる。

【0063】海外の製品としては、例えばキャボット社のBlack Pearls 2, 46, 70, 71, 74, 80, 81, 607等、Regal 300, 330, 400, 660, 991, SRF-S等、Vulcan 3, 6, XC-72等、Sterling 10, SO, V, S, FT-FF, MT-FF等を挙げることができる。

【0064】さらにアシュランドケミカル社のUnited R, BB, 15, 102, 3001, 3004, 3006, 3007, 3008, 3009, 3011, 3012, XC-3016, XC-3017, 3020等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0065】本発明では、写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼすことが少なく、180℃以上(一部のエンジニアリングプラスチックでは300℃以上)の成形温度に耐え、遮光能力が大きく、低コストであり、成形品の物性低下が小さいファーネスカーボンブラックが好ましく、帯電防止効果を有するカーボンブラックとしてはアセチレンカーボンブラック、変性副生カーボンブラックであるケッチェンカーボンブラック、及び、導電性ファーネスカーボンブラック(バルカンXC-72等)が好ましい。必要により前者と後者を必要特性に従ってミックスすることも好ましい。遮光生物質を熱可塑性樹脂に配合する形態を大別すると下記ようになる。

【0066】(1) 均一着色ペレット状(カラーコンパウンドと言われる最も一般的に用いられているもの)

(2) 分散生粉末状(ドライカラーとも呼ばれる、種々の表面処理剤で処理し、さらに分散助剤を加えて微粒子状に粉碎した粉末状のもの)

(3) ペースト状(可塑剤等に分散させたもの)

(4) 液状(リキッドカラーとも呼ばれる界面活性剤等に分散した液状のもの)

(5) マスターバッチペレット状(遮光性物質を着色しようとするプラスチック中に高濃度に分散したもの)

(6) 潤性粒粉末状(遮光性物質をプラスチック中に高濃度に分散させたのち、粒粉末状に加工したもの)

(7) 乾燥粉末状(普通の無処理の乾燥粉末状のもの)

【0067】遮光性物質を熱可塑性樹脂に配合する形態は上記のように種々あるが、マスターバッチ法がコスト、作業場の汚染防止等の点で好ましい。本出願人も特公昭63-186740号公報で遮光性物質を特定エチレン・エチルアクリレート共重合体樹脂に分散した着色マスターバッチ用樹脂組成物を開示している。

【0068】本発明の写真感光材料用射出成形品として使用する上で写真感光材料にカブリを発生させることなく、感光度の増減の発生が少なく、遮光能力が大きく、熱可塑性樹脂に添加した場合でもカーボンブラックの固り(ブツ)が発生しにくい点で、カーボンブラックの中でも特にpH(JIS K 6221で測定)が6.0~9.0、平均粒子径(電子顕微鏡で測定)が10~120 nm、特に10~80nmのものが好ましく、これらの中でも特に揮発成分(JIS K 6221で測定)が2.0%以下、DBP吸油量(JIS K 6221の吸油量A法で測定)が50ml/100g以上のファーネスカーボンブラックが低コストで写真性が良好であり、遮光性向上と帯電防止性の向上と、分散性向上、射出成形品の物理特性低下が少ない点で好ましい。

【0069】また、射出成形品のASTM D 1619-60に準拠した測定方法による硫黄成分は0.9%以下、好ましくは0.6%以下、特に好ましくは0.4%以下、特に好ましくは0.2%以下にしないとカブリ増加や感度や発色異常等の写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼす。

【0070】特に直接写真感光材料の写真性に大きく悪影響を及ぼす遊離硫黄成分(各試料を液体窒素で冷却固化後粉碎し、この粉碎した試料100gをソックスレー抽出器に入れ700ホルムで60℃で8時間抽出冷却後、全容を100mlとする。この溶液10mlを高速液体クロマトグラフに注入し、イオウを定量する。

【0071】高速液体クロマトグラフ分離条件は、カラム; ODSシリカカラム(4.5φ×150mm)、分離液; メタノール95と氷5(酢酸とトリエチルアミンをそれぞれ0.1%含む)流速; 1ml/分、検出波長; 254nm、定量は絶対検量線法によって行う。)は0.1%以下、好ましくは0.05%以下、特に好ましくは0.01%以下、最も好ましくは0.005%以下である。また、写真性を悪化させるアルデヒド化合物含有量は0.2%以下、好ましくは0.1%以下、特に好ましくは0.05%以下、最も好ましくは0.01%以下である。

【0072】また、写真性を悪化させるシアン化合物含

有量(4-ピリジンカルボン酸・ピラゾロン吸光分析法にて定量したシアン化水素量を遮光性物質の重量に対する PPM単位に換算した値)が50PPM 以下、好ましくは 20PPM以下、特に好ましくは10PPM 以下、最も好ましくは 5PPM 以下であり、ヨウ素吸着量(JIS K 6221 で測定)が20mg/g以上、好ましくは30mg/g以上、特に好ましくは 50mg/g以上、最も好ましくは80mg/g以上で、かつジブチルフタレート(DBP)吸油量((JIS K 6221のA法による測定)が 50ml/100g以上、好ましくは 60ml/100g以上、特に好ましくは 70ml/100g以上、最も好ましくは100ml/100g以上のカーボンブラックである。

【0073】カーボンブラックの次に好ましい遮光性物質はLarsen の油浸法で測定した屈折率が1.50以上の無機顔料と各種の金属粉末、金属フレーク、金属ペースト、金属繊維及び炭素繊維である。好ましい屈折率が1.50以上の無機顔料と金属粉末の代表例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、()内の数字は屈折率を示す。

【0074】屈折率が1.50以上の無機顔料としては、例えば、ルチル型酸化チタン(2.75)、炭化ケイ素(2.67)、アナターゼ型酸化チタン(2.52)、酸化亜鉛(2.37)、酸化アンチモン(2.35)、鉛白(2.09)、亜鉛華(2.02)、リトボン(1.84)、ジルコン(1.80)、コランダム(1.77)、スピネール(1.73)、アパタイト(1.64)、バライト粉(1.64)、硫酸バリウム(1.64)、マグネサイト(1.62)、ドロマイト(1.59)、炭酸カルシウム(1.58)、タルク(1.58)、硫酸カルシウム(1.56)、無水ケイ酸(1.55)、石英粉(1.54)、水酸化マグネシウム(1.54)、塩酸性炭酸マグネシウム(1.52)、アルミナ(1.50)等がある。特に好ましいものは、屈折率が1.56以上、最も好ましいものは1.60以上の遮光性物質である。

【0075】屈折率が1.50未満のケイ酸カルシウム(1.46)、ケイ藻土(1.45)、含水ケイ酸(1.44)等は遮光能力が小さいので多量の添加が必要で、ブロッキング防止剤としては有効であるが、遮光性物質としての使用は好ましくない。また、最近の海外旅行ブームにより、空港での手荷物検査においてX線を用いた検査機にISO

感度が 400以上の高感度写真フィルムを通過させるとX線によりカブリが発生しやすくなる。これを防止するために比重が 3.1以上、好ましくは 3.4以上の遮光性物質を用いることが好ましい。比重が 3.1以上、好ましくは 3.4以上、特に好ましくは 4.0以上の遮光性以外にX線遮断性を有する遮光性物質の形態は以下に代表例を例示したものに限定されず、いかなる形態、例えば顔料、粉末、フレーク、ウィスカー、ファイバー等であってよい。

【0076】比重が 3.1以上の遮光性物質としては、例えば、炭化ケイ素、硫酸バリウム、二硫化モリブデン、酸化鉛(鉛白)、酸化鉄、酸化チタン、酸化マグネシウム、チタン酸バリウム、銅粉末、鉄粉末、黄銅粉末、ニッケル粉末、銀粉末、鉛粉末、銅粉末、亜鉛粉末、タングステンウィスカー、窒化ケイ素ウィスカー、銅ウィスカー、鉄ウィスカー、ニッケルウィスカー、クロムウィスカー、ステンレス粉およびウィスカー、マグネサイト、アパタイト、スピネール、コランダム、ジルコン、三酸化アンチモン、炭酸バリウム、亜鉛華、酸化クロミウム、錫粉およびこれらの混合物等がある。

【0077】特にX線遮断性を付与するのに好ましい遮光性物質はジルコン、コランダム、硫酸バリウム、塩化バリウム、チタン酸バリウム、鉛粉末、酸化鉛、亜鉛粉末、亜鉛華、錫粉末、ステンレス粉末、ステンレスウィスカー、酸化鉄、タングステンウィスカー、ニッケルウィスカーである。ISO感度が 400以上の超高感度写真感光材料用射出成形品として特に好ましい遮光性物質は屈折率が1.50以上、比重が 3.1以上であり、最も好ましいのは屈折率が1.56以上、比重が 3.4以上の遮光性物質である。

【0078】これらの遮光性物質の含有量は層厚や使用する樹脂の種類によって変化するが、0.1~30重量%、好ましくは 0.3~20重量%、特に好ましくは 0.5~10重量%、最も好ましくは 1.0~7重量%である。遮光性物質の屈折率及び比重を表1に示す。

【0079】

【表1】

遮光性物質名	屈折率 (Larsen の油浸法)	比重 (ASTM D 153 のA法)
ルチル型酸化チタン	2. 7 6	4. 2
炭化ケイ素	2. 6 7	3. 1 7 ~ 3. 1 9
アナターゼ型酸化チタン	2. 5 2	3. 8
酸化アンチモン	2. 3 5	4. 6
鉛白	2. 0 9	6. 4 ~ 6. 9
亜鉛華	2. 0 2	4. 3
リトボン	1. 8 4	5. 5 9
ジルコン	1. 8 0	3. 9 ~ 4. 1
コランダム	1. 7 7	3. 9 ~ 4. 0
スピネール	1. 7 3	3. 5 ~ 3. 6
アバタイト	1. 6 4	3. 1 ~ 3. 2
バライト粉	1. 6 4	4. 5
硫酸バリウム	1. 6 4	4. 3
マグネサイト	1. 6 2	3. 0 ~ 3. 1
カーボンブラック	1. 6 1	1. 7 ~ 2. 1
ドロマイト	1. 5 9	2. 8 ~ 2. 9
炭酸カルシウム	1. 5 8	2. 8 3
タルク	1. 5 8	2. 6 ~ 2. 8
石英粉	1. 5 4	2. 5 ~ 2. 6
塩基性炭酸マグネシウム	1. 5 2	2. 2 ~ 2. 3
アルミナ	1. 5 0	3. 7 5

【 0 0 8 0 】 本発明に用いられる熱可塑性樹脂に混練される遮光性物質は、射出成形時における流動性を適正に保つために、粒子のアスペクト比が 3 以下の粉末状遮光性物質が用いられる。このような、アスペクト比が 3 以

下の粉末状遮光性物質を以下に示す。

【 0 0 8 1 】 アスペクト比が 3 以下の粉末状遮光性物質の代表例

カーボンブラック、溶融シリカ、結晶シリカ、石英粉

末、ガラスビーズ、ガラス粉、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、ウォラストナイトのような珪酸塩、酸化鉄、鉄黒、酸化チタン、酸化亜鉛、アルミナのような金属の酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムのような金属の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムのような金属の硫酸塩、その他、炭化珪素、窒化硼素、各種金属粉末。

【0082】これらのアスペクト比が3以下、好ましくは2.5以下、特に好ましくは2.2以下、最も好ましくは2.0以下の粉末状遮光性物質のモース硬度の代表例を表2に示す。

【0083】

【表2】

遮 光 性 物 質	モ ー ス 硬 度
カオリン	1 . 0
タルク	1 . 0
滑石	1 . 0
カーボンブラック	2 . 0
硫酸カルシウム	2 . 0
炭酸カルシウム	3 ~ 3.5
アルミナ	3 ~ 3.5
ドロマイト	3 . 8
リトボン	4 . 5
亜鉛華（酸化亜鉛）	4 . 5
シリカ（二酸化珪素）	5 . 0
酸化チタン	6 . 0
鉄黒（四酸化三鉄）	6 . 0

【0084】これら、アスペクト比が3以下の粉末状遮光性物質の中で、モース硬度が2.5以下の粉末状遮光性物質と、モース硬度が2.6以上の粉末状遮光性物質を併用すると、遮光能力が大幅に向上するので、これらを併用することが好ましい。この遮光能力の向上は、モース硬度が大きい遮光性物質が、モース硬度が小さい遮光性物質の分散剤として働くものと考えられる。

【0085】本発明に用いられる熱可塑性樹脂に混練さ

れる繊維状充填剤は、射出成形品の機械的強度を向上させ、また、熱的特性を向上させるために、繊維のアスペクト比が5以上の繊維状充填剤が用いられる。このような、アスペクト比が5以上の繊維状充填剤としては、例えば、ガラス繊維、アスベスト繊維、カーボン繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、チタン酸カリウムウィスカー、窒化硼素繊維、窒化珪素繊維、硼素繊維、チタン酸カリウム繊維等が挙げられる。

【0086】また、ステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮等の金属の繊維状物などの無機質繊維状物質を挙げることができる。特に好ましい繊維状充填剤としては、ガラス繊維、チタン酸カリウム繊維、または、カーボン繊維が挙げられる。なお、芳香族ポリアミド、フッ素樹脂、アクリル樹脂などの高融点有機質繊維状物質も使用することができる。その他にも、重質柱状炭酸カルシウム、繊維状マグネシウムオキシサルフェート、珪酸カルシウム（ワラストナイトとも言う）、エンスタタイト、白土、石膏、オーカー等も使用することができる。

【0087】特に好ましい繊維状充填剤としては、チタン酸カリウム繊維とカーボン繊維と繊維状マグネシウムオキシサルフェートと珪酸カルシウム（ワラストナイト）とガラス繊維があり、最も好ましい繊維状充填剤としては、チタン酸カリウム繊維と繊維状マグネシウムオキシサルフェートとガラス繊維である。

【0088】本発明に使用される、アスペクト比が5以上の最も好ましい繊維状充填剤の1つである、チタン酸カリウム繊維のチタン酸カリウムウィスカーは、例えば、一般式 $K_2O \cdot n(TiO_2)$ または、 $K_2O \cdot n(TiO_2) \cdot 1/2H_2O$ ($n=2 \sim 8$ の整数) で表される単結晶繊維である。例えば、4-チタン酸カリウム繊維、6-チタン酸カリウム繊維、又は8-チタン酸カリウム繊維等が挙げられる。これらは、それぞれ単独でも、また、2種類以上の混合物であってもよい。

【0089】チタン酸カリウムウィスカーの平均繊維径は、0.01~3 μm 、好ましくは0.05~2.5 μm 以下、より好ましくは0.1~2.0 μm 、特に好ましくは0.2~1.5 μm 、最も好ましくは0.3~1.0 μm の範囲内である。平均繊維長は3~150 μm 、好ましくは5~100 μm 、特に好ましくは7~70 μm 、最も好ましくは10~50 μm である。そして、これら平均繊維径と平均繊維長との比であるアスペクト比は、5~2000、好ましくは10~1000以下、より好ましくは15~500、特に好ましくは20~300、最も好ましくは25~150である。

【0090】これらチタン酸カリウムウィスカー等の繊維状充填剤は、ビニルシラン、エポキシシラン、アミノシラン、及びメルカプトシラン等の各種シランカップリング剤の1種以上で表面処理されていてもよい。また、前記シリコン系滑剤、特に写真性の良好なジメチルボ

リシロキサン、及び、又はジメチルポリシロキサンの変性物で表面処理されていることが好ましい。

【0091】これらのチタン酸カリウムウィスカーの市販品としては、例えば、「ティスモ」(商品名:大塚化学株式会社製)がある。これは、平均繊維径が $0.1 \sim 0.9 \mu\text{m}$ 、平均繊維長が $7 \sim 20 \mu\text{m}$ の高強度単結晶ウィスカーである。具体例としては、「ティスモ-D」(商品名)は、平均繊維径が $0.3 \mu\text{m}$ 、平均繊維長が $12 \mu\text{m}$ 、アスペクト比が40である。

【0092】導電性チタン酸カリウムウィスカーとしては、一般式 $\text{K}_2\text{O} \cdot n(\text{TiO}_2)_t$ (但し、 $2 \leq n \leq 12$, $0 \leq t \leq 2$, 各々実数)で表されるチタン酸カリウムウィスカー、または、無電解メッキ法、浸漬法、若しくはスプレーコート法等によりチタン酸カリウムウィスカーの表面に導電性、あるいは半導電性の金属や金属酸化物などを付着させ、又は沈着させたもの等を用いることができる。これらの形状としては、平均繊維径が $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、平均アスペクト比が10以上のものが特に好ましい。

【0093】本発明で最も好ましい繊維状充填剤の1つである繊維状マグネシウムオキシサルフェートは、平均繊維長が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、アスペクト比は10~80であり、市販品としては、例えば、宇部化学工業株式会社製のモスハイジ(商品名)があり、これは、平均繊維長が $3 \sim 25 \mu\text{m}$ 、平均アスペクト比が15~60である。

【0094】本発明に用いることができる三次元構造を有する酸化亜鉛ウィスカーとは、テトラポット状に結晶成長した酸化亜鉛ウィスカーであり、平均繊維径が $0.2 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 、平均繊維長が $2.0 \sim 50 \mu\text{m}$ のものが好ましく用いることができる。このような、三次元構造を有する酸化亜鉛ウィスカーの市販品としては、例えば、「パナテトラ」(商品名:松下アムテック株式会社製)等が挙げられる。

【0095】一般式として、 $a\text{A}_x\text{O}_y \cdot b\text{B}_2\text{O}_3$ (但し、 a 及び b は1~9の実数、 A は1~3価の金属元素、 X 及び Y は、 $X=2$, $Y=1$ 又は、 $X=1$, $Y=1$ 若しくは、 $X=2$, $Y=3$)で表される硼酸金属塩系ウィスカーにおいて、 A としては、例えば、マグネシウム、カルシウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、鉛、バリウム、タングステン、リチウム等を挙げることができる。

【0096】中でも、例えば、 A がアルミニウムである硼酸アルミニウムウィスカー、 A がマグネシウムである硼酸マグネシウムウィスカー、 A がニッケルである硼酸ニッケルウィスカー等が好ましい。更に好ましいものとして、 $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 、又は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 等の化学式で表されるものを挙げることができる。

【0097】これらのウィスカーは、何れも白色針状結晶であり、例えば、アルミニウム水酸化物、及びアルミニウム無機塩の中から選ばれる少なくとも1つのアルミニウム供給成分と、硼素の酸化物、酸素酸、及びアルカリ金属塩の中から選ばれる少なくとも1つの硼素供給成分とを、更に、好ましくはアルカリ金属の硫酸塩、塩化物、及び炭酸塩の中から選ばれる少なくとも1つの溶融剤の存在下において、 $600 \sim 1200^\circ\text{C}$ の範囲内の焼成温度に加熱して反応、育成させることにより、容易に製造することができる。

【0098】例えば、 $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ で表される硼酸アルミニウムウィスカーは、真比重 $2.93 \sim 2.95$ 、融点 $1420 \sim 1460^\circ\text{C}$ であり、焼成温度 $900 \sim 1200^\circ\text{C}$ の範囲内にて製造されたものが好ましい。また、例えば、 $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ で表される硼酸アルミニウムウィスカーは、真比重 $2.92 \sim 2.94$ 、融点 $1030 \sim 1070^\circ\text{C}$ であり、焼成温度 $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲内にて製造されたものが好ましい。

【0099】現在、市販されている硼酸アルミニウムウィスカーとしては、例えば、 $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ の化学式で表される、「アルボレックスG」(商品名:四国化成工業株式会社製)が挙げられる。このウィスカーは、平均繊維径が $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、平均繊維長が $10 \sim 50 \mu\text{m}$ である。また、必要に応じて、上記 $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ を酸化雰囲気、又は還元雰囲気中にて $1200 \sim 1400^\circ\text{C}$ の範囲内の温度で加熱することにより、硼酸成分の一部を離脱させた繊維も使用することができる。

【0100】本発明に使用することができる硼酸マグネシウムウィスカーとしては、より具体的には、例えば、 $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ の化学式で表されるものを例示することができる。このようなウィスカーは、白色針状結晶であり、例えば、マグネシウムの酸化物、水酸化物、及びマグネシウム無機塩の中から選ばれる少なくとも1つのマグネシウム供給成分と、硼素の酸化物、酸素酸、及びアルカリ金属塩の中から選ばれる少なくとも1つの硼素供給成分とを、更に、好ましくはハロゲン化ナトリウム、及びハロゲン化カリウムの中から選ばれる少なくとも1つの溶融剤の存在下において、 $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲内の焼成温度に加熱して反応、育成させることにより、容易に製造することができる。

【0101】例えば、 $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ で表される硼酸マグネシウムウィスカーは、真比重 $2.90 \sim 2.92$ 、融点 $1320 \sim 1360^\circ\text{C}$ のものが好ましい。これらの硼酸アルミニウムウィスカーや、硼酸マグネシウムウィスカーは、平均繊維径が $0.05 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 、平均繊維長が $2 \sim 100 \mu\text{m}$ のものが製造可能であり、何れも本発明に使用可能であるが、製造に際しての容易さの観点から、平均繊維径が $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、平均繊

維長が10～50 μ mのものが好ましく用いられる。

【0102】一般式として、 $pM_V O_W \cdot qSiO_2 \cdot rH_2O$ (但し、 $1 \leq p \leq 3$, $1 \leq q \leq 3$, $0 \leq r \leq 10$ の各々実数、V及びWは、 $V=2$, $W=1$ 又は、 $V=1$, $W=1$ 若しくは、 $V=2$, $W=3$ 、Mは1～3価の金属元素)で表される珪酸金属塩系ウィスカーにおいて、Mとしては、例えば、マグネシウム、カルシウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、鉛、バリウム、タングステン、リチウム等を挙げることができる。

【0103】このような珪酸金属塩系ウィスカーとして、例えば、 $CaO \cdot SiO_2$ (ワラストナイト)、 $6CaO \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$ (ゾノトライト)、 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (ムライト)、 $2ZnO \cdot SiO_2$ (珪酸亜鉛)、 $2MgO \cdot 3SiO_2 \cdot 3.5H_2O$ (セピオライト)、 $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (クリソタイル)等を挙げることができる。中でも特に $CaO \cdot SiO_2$ の化学式で示されるワラストナイト、及び、 $6CaO \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$ の化学式で示されるゾノトライトが好ましいものとして挙げることができる。

【0104】前述したワラストナイトは、天然に産出する白色針状結晶であり、その形状としては繊維状のものや塊状のものを問わず、そのまま、又は粉碎、分級したものを使用することができる。また、合成したものであってもよい。繊維状物は、粉碎方法、及び産地により、平均繊維径と平均繊維長とのアスペクト比に差異が生じるが、一般的にアスペクト比の大きい β 型のワラストナイトが補強性能の点から好ましい。

【0105】成形品の機械的性質、及び熱的特性の向上のためには、平均繊維径と平均繊維長とのアスペクト比が6以上の成分を60重量%以上、好ましくは80重量%以上含有しており、かつ、繊維径が5 μ m以下の成分を80重量%以上、好ましくは95重量%以上含有している、細かくて長いワラストナイトを使用することが好ましい。例えば、アスペクト比が10以上の成分を60重量%以上含有しているも、繊維径が6 μ m以上の成分を80重量%以上含有しているような、太くて長いワラストナイトの場合は、樹脂との混練中に折れやすく、成形品の機械的性質、及び熱的特性を兼備させることは困難である。

【0106】その他にも、現在市販されているワラストナイトにも、上述したような水準を満たすものがあり、これらの平均繊維径は、2.0 μ m、平均繊維長25 μ mであり、繊維径5 μ m以下の成分が95重量%以上で、かつ、アスペクト比が6以上の成分を90重量%以上含有しているため、補強性能や表面平滑性に極めて優れている。

【0107】一方、ゾノトライトは、化学組成 $6CaO \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$ で示される繊維状珪酸カルシウムであり、既に平均繊維径が0.5～1 μ m、平均繊維長が2～5 μ m、平均繊維径と平均繊維長とのアスペクト比が2～15のものが合成されている。できるだけアスペクト比の大きい(6以上が好ましい)ものが、機械的特性、及び耐熱性(熱変形温度)を向上する効果に優れているために好ましい。

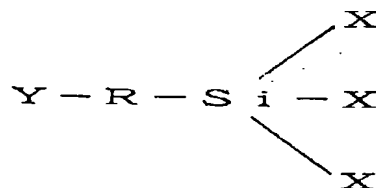
【0108】これらの繊維状の充填剤を使用するにあたっては、必要ならば収束剤、又は表面処理剤を使用することが望ましい。例えば、エポキシ系化合物、イソシアネート系化合物、シラン系化合物、チタネート系化合物等の官能性化合物である。これらの化合物はあらかじめ充填剤に表面処理、または収束処理を施して用いるか、または、材料調製の際に同時に添加してもよい。

【0109】更に、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、一般に熱可塑性樹脂に添加される公知の添加剤、すなわち酸化防止剤や紫外線吸収剤等の安定剤、帯電防止剤、難燃剤、染料や顔料等の着色剤、潤滑剤、離型剤等も要求される性能に応じて適宜添加することができる。

【0110】本発明では、各種特性を最大限に発揮させるために、遮光性物質や繊維状の充填剤の表面を、シランカップリング剤等で表面処理されているものが最も好ましい。このような表面処理により、芳香族ポリカーボネート樹脂の分解が抑制される。上述したシランカップリング剤とは、化2に示されるような構造を有するものである。

【0111】

【化2】



【0112】化2において、Yはアミノ基、エポキシ基、カルボン基、ビニル基、メルカプト基、ハロゲン原子等の樹脂マトリックスと反応性、または親和性を有する基を示す。Rは単結合、または炭素数1～7のアルキレン基を表し、そのアルキレン分子鎖中にアミド結合、エステル結合、エーテル結合、或いはイミノ結合が介在してもよい。Xはアルコキシ基、好ましくは炭素数1～4のアルコキシ基、またはハロゲン原子で表されるシラン化合物をいう。

【0113】このようなシランカップリング剤であるシラン化合物の具体例として、例えば、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメ

トキシシラン、N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、及びγ-クロロプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【0114】帯電防止作用や防霧性等の効果を発揮し、しかも、本発明に使用される遮光性物質や充填剤の分散性を向上させるための表面被覆剤として使用するノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンドデシル

アミン、ポリグリセリンオレイン酸エステル等が挙げられる。

【0115】上述したような、ノニオン系界面活性剤の中でも、特にポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンドデシルアミン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等、1気圧、30℃の環境において液状のものが、特にメラミンシアヌレート

の金型への固着防止効果が高く好適である。

【0116】以下に示す表3に、平均粒子径の範囲別に、代表的な物質を挙げる。

【0117】

【表3】

平均粒子径 (μm)	代 表 的 な 物 質 例
0.1~2.5	コロイド状シリカ (硅酸ナトリウムを原料として、アルカリ分を除去してゆく過程で生成した粒子) 球状シリカ, 合成炭酸カルシウム, 酸化チタン
3~9 (長さ100 ~5000)	ガラスセル
3~9 (長さ100 ~2000)	ガラスセル, 炭素セル, 硼素セル
6~30 (長さ30以上)	ガラスセル, 炭素セル, 金属セル
0.1~10	フッ素樹脂 (ポリテトラフルオロエチレン), グラファイト, 二硫化モリブデン
0.5~15	炭酸カルシウム
10~1000	シリカ, クレー
0.01~1.0	シリカ, 炭酸カルシウム, 焼成硅酸カルシウム, 水和硅酸カルシウム, 燐酸カルシウム, アルミナ, 硫酸バリウム, 硫酸マグネシウム, ケイソウ土
0.5~30	シリカ, 炭酸カルシウム, 焼成硅酸カルシウム, 水和硅酸カルシウム, 燐酸カルシウム, アルミナ, 硫酸バリウム, 硫酸マグネシウム, ケイソウ土 マイカ, 硅酸カルシウム, 硅酸マグネシウム, 焼成硅酸アルミニウム
0.06~0.35	酸化アルミニウム (モース硬度9)
0.55~5.5	シリカ (モース硬度6~7)
0.09	炭化硅素 (モース硬度9)
0.80	カオリン (モース硬度3)
0.55	炭酸カルシウム (モース硬度3)

【0118】以下に示す表4に、モース硬度別に、代表的な物質を挙げる。

【0119】
【表4】

モース硬度	代 表 的 な 物 質 例
8 以上	酸化アルミニウム、炭化硅素、炭化チタン、チタンブラック
6 以上	シリカ、酸化チタン、セライト
3	炭酸カルシウム、カオリン（平均粒子径0.80 μ m）
6 ～7	シリカ（平均粒子径0.55～5.5 μ m）
9	酸化アルミニウム（平均粒子径0.35 μ m）
9	炭化硅素（平均粒子径0.09 μ m）

【0120】本発明の熱可塑性樹脂にX線遮断性を持たせる場合に、樹脂に混練することができる遮光性物質の含有量は、3～80重量%、好ましくは7～70重量%、より好ましくは10～60重量%、最も好ましくは20～50重量%である。5重量%未満ではX線遮蔽効果がほとんどなく、80重量%を越えると製造が困難であり、且つ物理強度や射出成形性に欠け実用化困難である。

【0121】以上、前述の各種の遮光性物質を含む樹脂組成物中の揮発成分（大部分は水分）は、写真感光材料に悪影響を与えず、発泡したり、銀条が発生したりして射出成形性を悪化させないようにするために、100℃、5時間での乾燥減量が、好ましくは2.0重量%以下、より好ましくは1.0重量%以下、特に好ましくは0.5重量%以下、最も好ましくは0.3重量%以下の乾燥状態になるようにして使用する（加熱したり、真空にしたり、加熱・真空にしたりして乾燥する）。

【0122】ブリードアウトしやすい滑剤や酸化防止剤や有機造核剤を吸着させたり、脱臭剤、芳香剤、脱酸素剤等を吸着させる効果を有する吸油性無機顔料の代表例としては亜鉛華（52）、アスベスチン（50）、クレー（51）、酸化チタン（56）、カオリン（60）、タルク（60）、カーボンブラック（60以上）、活性炭等がある。（ ）内の数字は吸油量（JIS K 6221の吸油量A法で測定。単位ml/100g）を示す。

【0123】金属粉末（金属ペーストも含む）の代表例としては、アルミニウム粉末、アルミニウムペースト、銅粉末、ステンレス粉末、鉄粉末、ニッケル粉末、黄銅粉末、銀粉末、錫粉末、亜鉛粉末、スチール粉末等がある。

【0124】アルミニウム粉末は、本発明ではアルミニウム粉末及びアルミニウムペーストを含めた意味であり、アルミニウム粉末の表面を表面被覆物質で被覆したものと、アルミニウムペーストより低揮発物質を除去したものを熱可塑性樹脂に混練したものが好ましい。均一分散性、成形性、写真性、外観の優れた、臭いの少ない

アルミニウム粉末とするには、平均粒径が0.3～50 μ m、好ましくは0.5～45 μ m、特に好ましくは0.8～40 μ m、平均厚さが0.03～0.5 μ m、好ましくは0.05～0.4 μ m、特に好ましくは0.08～0.35 μ m、脂肪酸含有量が5重量%以下、好ましくは4重量%以下、特に好ましくは3重量%以下のアルミニウム粉末である。

【0125】ここにアルミニウムペーストとは、ホールミル法、スタンプミル法、又はアトマイズ法等の公知の方法でアルミニウム粉末を作るときに、ミネラルスピリットと少量のステアリン酸又はオレイン酸等の高級脂肪酸の存在のもとにペースト状に作ったものである。

【0126】本発明に使用される熱可塑性樹脂組成物においては、このアルミニウムペーストと各種芳香族モノビニル樹脂（ポリスチレン樹脂、ゴム含有ポリスチレン樹脂等）、ポリオレフィン熱可塑性樹脂（各種ポリプロピレン樹脂、各種ポリエチレン樹脂、酸変性樹脂、EVE樹脂、EEA樹脂、EAA樹脂等）、低分子量のポリオレフィン樹脂、各種熱可塑性エラストマー（Thermoplastic elastomer、以後TPEと表示、代表例としては、ポリブタジエン又はポリイソプレンのソフトセグメントと、ポリスチレンのハードセグメントとからなるブロック共重合体であるポリスチレン系TPE、ポリオレフィン系TPE、1,2ポリブタジエン系TPE、ポリウレタン系TPE、ポリエステル系TPE、ポリアミド系TPE、塩素化ポリエチレン系TPE、ポリフルオロカーボン系TPE等、特にポリスチレン系TPEとポリオレフィン系TPEとポリエステル系TPEとが好ましい。）、パラフィンワックス、粘性付与剤（テルペン系樹脂、クマロンインデン系樹脂、石油系樹脂、鉱油等）、金属石けん等の分散剤等を加熱混練し、低揮発物質（主として悪臭が強いミネラルスピリット、ホワイトスピリット）を真空ポンプ等で除去した揮発物質の含有量が3%以下、好ましくは1%以下、特に好ましくは0.5%以下のものをアルミニウムペーストコンパウンド樹脂、アルミニウムペーストマスターバ

ッチ樹脂として使用することが好ましい。

【0127】特にアルミニウムペーストマスターバッチ樹脂として使用するのが写真感光材料への悪影響や悪臭をなくすために好ましい。例えばアルミニウムペースト含有率40重量%のマスターバッチ樹脂中のミネラルスピリット含有量が1.0重量%であっても、これを写真感光材料用射出成形品中でのアルミニウムペースト濃度を2重量%にしようとする、アルミニウムペーストマスターバッチ1重量部に対してナチュラル樹脂（希釈用樹脂）19重量部を混練することになり、射出成形品中には成形中にミネラルスピリットが加熱によりガスとして除去される分もあるので、ミネラルスピリット含有量は0.05重量%以下になる。その結果、写真感光材料への悪影響もなくなる上、悪臭も低減される。

【0128】またアルミニウム粉末とは、熔融アルミニウムをアトマイズ法、粒化法、回転円盤滴下法、蒸発法等により粉末状にしたものの外、アルミニウム箔をボールミル法やスタンプミル法等で粉碎してフレーク状にしたものを含む。アルミニウム粉末単体では不安定なのでアルミニウム粉末表面を不活性にする各種の公知の表面被覆処理が施される。

【0129】特に写真感光材料の写真性に悪影響を与えない圧延油を用いて所定の厚さ（5～20 μm 、好ましくは6～15 μm 、特に好ましくは7～10 μm ）に圧延したアルミニウム箔をシュレッダー等で切断し、焼き鈍しするとともに脂肪酸を除去し、しかる後この切断したアルミニウム箔に対して5重量%以下の炭素数が8以上の脂肪酸（化合物を含む）を添加する。そして、ボールミル、スタンプミル、振動ミルおよびアトライターから選んだ粉碎機の1つ以上を用いて平均粒子径が0.3～50 μm 、平均厚さ0.03～0.5 μm で、脂肪酸含有量が5重量%以下のアルミニウム粉末にした。本発明では、このアルミニウム粉末が分散性、写真性、光沢が優れ臭いが少ないので特に好ましい。

【0130】本発明の写真感光材料用射出成形品として実用化するには品質確保、物理強度確保、写真性能確保、遮光性確保、写真製を良好に確保、射出成形性、経済性等を優れたものにするため、射出成形品中の遮光物質の好ましい合計含有量を0.1～30重量%にしているが、含有量は遮光性物質の遮光能力や射出成形品の肉厚によって適宜、変化する。遮光能力の優れたカーボンブラック、酸化チタン及びアルミニウム粉末の場合は遮光性確保、経済性、物理強度確保、射出成形性等のバランスの点から、射出成形品中の合計含有量は0.1～30重量%が好ましく、0.3～20重量%がより好ましく、0.5～10重量%が特に好ましく、0.7～1.0重量%が最も好ましい。

【0131】合計含有量が0.1重量%未満であると射出成形品の肉厚を非常に厚くしないと遮光能力が不足し光カブリが発生する。しかも、この含有量のまま充分な遮

光性を得るために写真感光材料用射出成形品の厚さを大きくすると、写真感光材料用射出成形品の射出成形サイクルが長くなり（冷却時間が長くなるため）、ヒゲマークが発生し、樹脂使用量も多く高価になるので、実用化困難である。

【0132】また、含有量が30重量%を超えると、分散性が悪化し、ミクログリッド（凝集不純物）の発生が多くなり、写真感光材料に圧力カブリや擦り傷が発生させたり、写真感光材料用射出成形品中の水分量がカーボンブラックに吸着した水分増加により多くなり、写真感光材料の写真性に悪影響（カブリの発生、感度異常、発色異常等）を及ぼす。さらに、写真感光材料用射出成形品の射出成形性悪化（発泡、銀条、焼け、ピンホール、ショートショット等の成形故障が発生）や物理強度の低下となり実用化困難である。

【0133】遮光性物質（カーボンブラック、鉄黒等の光吸収性遮光性物質、アルミニウム粉末、酸化チタン等の光吸収性遮光性物質、及び屈折率が1.50以上の無機顔料、比重が3.4以上の無機顔料、吸油量が50ml/100g以上の無機顔料が特に好ましい）の、樹脂中への分散性向上、樹脂流動性向上、写真感光材料に摩擦カブリや圧力カブリ、擦り傷等が発生させるミクログリッドの発生防止、写真性に有害な揮発性物質の発生を防止、吸湿抑制、及び金型表面汚れ防止等のために、その表面を表面被覆物質で被覆することが好ましい。表面被覆物質の代表例を以下に示す。

【0134】(1) カップリング剤

1. アジドシラン類を含むカップリング剤被覆（特開昭62-32125号公報等に開示）

2. シラン系カップリング剤被覆（アミノシラン等）

3. チタネート系カップリング剤被覆

(2) シリカを沈着させ、つづいてアルミナを沈着被覆

(3) ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩被覆

(4) ステアリン酸ソーダ、ステアリン酸カリウム、オキシ・エチレンドデシル・アミン等の界面活性剤被覆

【0135】(5) バリウムイオンの過剰量の存在下に硫化バリウム水溶液と硫酸水溶液とを反応させ、平均粒子径0.1～2.5 μm の硫酸バリウムを生成させ、この水スラリーにケイ酸アルカリ水曜液を加えて硫酸バリウムの表面にケイ酸バリウムを生成させ、次いでスラリーに鉬酸を加え、上記ケイ酸バリウムを含水シリカに分解して硫酸バリウム表面に沈着させ被覆。

(6) 金属水和酸化物（チタン、アルミニウム、セリウム、亜鉛、鉄、コバルト又はケイ素の水酸化物の1種又は2種以上）及び金属酸化物（チタン、アルミニウム、セリウム、亜鉛、鉄、コバルト又はケイ素の酸化物の1種及び2種）、または前述した金属水和酸化物又は金属酸化物の一方のみからなる組成物で表面被覆。

【0136】(7) 分子内にアジリジン基、オキサゾリン

基及びN-ヒドロキシアルキルアミド基よりなる群から選択される1種又は2種以上の反応基を有する重合体を被覆

- (8) ポリオキシアルキレンアミン化合物を表面被覆
- (9) セリウムカチオン、選択された酸アニオン及びアルミナで表面被覆
- (10) 置換基に α -ヒドロキシカルボン酸残基を有するアルコキシタン誘導体で表面被覆。
- (11) ポリテトラフルオロエチレンで表面被覆
- (12) ポリジメチルシロキサン又はシリコン変性体で表面被覆
- (13) リン酸エステル化合物で表面被覆
- (14) 2~4価アルコールで表面被覆
- 【0137】(15) ポリオレフィンワックス(ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス)で表面被覆。
- (16) 含水酸化アルミニウムを表面被覆
- (17) シリカ又は亜鉛化合物(塩化亜鉛、水酸化亜鉛、酸化亜鉛、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛、クエン酸亜鉛等の1種又は2種以上組み合わせたもの)で表面被覆。
- (18) ポリヒドロキシ飽和炭化水素で表面被覆
- (19) 界面活性剤(カチオン系、ノニオン系、両性イオン系)で表面被覆
- (20) 有機金属キレート化合物(特に β -ジチトンキレート化合物が写真性、分散性向上等が優れているので好ましい。)で表面被覆、等。

【0138】上記遮光性物質の表面被覆物質として写真感光材料の写真特性(カブリ発生、感度異常、発色異常等)に悪影響が少なく、遮光性物質の分散性向上、ブツの発生減少、樹脂の流動性向上等の効果が優れた(1)、(3)、(12)、(15)、(16)、(18)、(19)、(20)が特に好ましい。その他表面被覆効果以外の効果を有する各種帯電防止剤、滑剤、防滴剤も好ましい。

【0139】特に、炭素数が20~40の脂肪族モノカルボン酸と炭素数が20~40の脂肪族1価アルコールとのエステルを0.001~2重量%、好ましくは0.005~1重量%、特に好ましくは0.01~0.5重量%添加することにより、上記問題点の防止効果を発揮できることを見出したものである。特に、写真感光材料の写真性に対する悪影響を減少させるだけでなく射出成形機のモーター負荷を小さくし、遮光性物質の分散性を向上させ、射出成形性を向上し射出成形品の外観を優れたものにする。

【0140】本発明に用いられるエステルとしては、炭素数が20~40、好ましくは25~35の脂肪族モノカルボン酸と、炭素数が20~40、好ましくは25~35の脂肪族1価アルコールのエステルである。

【0141】上記モノカルボン酸の例としては、モンタン酸、メリシン酸、セロチン酸、プリシン酸、ラクセル酸等が挙げられる。1価アルコールの例としては、モン

チルアルコール、メリシルアルコール、ラクシルアルコール、セリルアルコール、プリシルアルコール等が挙げられる。

【0142】これらは、熱可塑性樹脂の流動性を向上させると共に、均一混練を達成せしめるので前記遮光性物質の表面被覆物質としても非常に優れている。さらに、前記無線及び有機造核剤、もしくはこれらのうちの一方の分散剤として表面被覆に用いると飛散防止、ブリードアウト防止、均一分散性向上、樹脂流動性向上等種々の優れた効果を発揮する。

【0143】これらの遮光性物質の表面被覆物質の表面被覆量は、カーボンブラック、酸化チタン又はアルミニウム粉末等の遮光性物質100重量部に対して、0.1~100重量部、好ましくは0.5~80重量部、より好ましくは1~60重量部、特に好ましくは2~50重量部、最も好ましくは5~40重量部である。被覆量が0.1重量部未満では被覆効果がほとんど発揮されない。被覆量が100重量部を越えると経時でブリードアウトの発生が多くなるとともに樹脂とスクリーとのスリップが発生して吐出量が変動する結果、射出成形品の寸法や厚さのバラツキが大きくなり実用化困難である。

【0144】上記合計遮光性物質中の全硫黄量(ASTM D-1619)は1.0%以下、好ましくは0.8%以下、特に好ましくは0.5%以下、最も好ましくは0.3%以下であり、遊離硫黄分は0.1%以下、好ましくは0.05%以下、特に好ましくは0.01以下、最も好ましくは0.005以下であり、アルデヒド化合物含有量は0.2%以下、好ましくは0.1%以下、特に好ましくは0.05%以下、最も好ましくは0.01%以下である。これらの物質の含有量を一定量以下に抑えないと感光材料の写真性に悪影響を及ぼすので注意が必要である。

【0145】さらに、シアン化合物も写真感光材料の写真性能に悪影響を及ぼすので4-ピリジンカルボン酸・ピラゾロン吸光分析法にて定量したシアン化水素量を遮光性物質の重量に対するppm単位に換算した値が50ppm以下、好ましくは20ppm以下、特に好ましくは10ppm以下、最も好ましくは5ppm以下の遮光性物質である。

【0146】本発明では着色用遮光性物質を本発明の射出成形品を構成する熱可塑性樹脂組成物中に添加して半透明又は不透明に着色してもよい。これにより遮光性が向上し、剛性が大きくなり、また射出成形性が改良され、樹脂の着色故障やブツが目立たなくなり、外観が美しくなり、商品価値が上がるので好ましい。さらに、写真フィルムバトローネ用容器では、容器本体や容器蓋を着色することにより、不透明や半透明または透明である容器内の写真感光材料の種類の識別に利用できるので好ましい。着色用遮光性物質としては染料、着色顔料、白色顔料、金属粉末、金属繊維、金属フレーク、カーボンブラック等がある。

【0147】次に色別の着色用遮光性物質の代表例をあ

げる。

黒色：カーボンブラック、鉄黒（四三酸化鉄）、黒鉛（グラファイト）、ミネラルブラック、アニリンブラック等

白色：酸化チタン、炭酸カルシウム、雲母、亜鉛華、クレー、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、アンチモン白、鉛白、リトボン、ケイ酸マグネシウム等

黄色：チタンイエロー、黄色酸化鉄、クロムイエロー、クロムチタニウムイエロー、ジスアゾ顔料、バット顔料、キノフタレン顔料、イソインドリノン、ジnkイエロー、カドミウムイエロー、黄土、ピグメントイエロー-L、ハンザイエロー3G等

【0148】赤色：ベンガラ、ジスアゾ顔料、ベルレン顔料、モノアゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、カドミウムレッド、ボンレッド2B、カーミン6B、ピラゾロンレッド、レーキレッドC、鉛丹、パーマネントレッド4R等

青色：コバルトブルー、群青、紺青、フタロシアニンブルー、シアニンプール、インダンスレンブルー、インジゴ、シアニンプール等

緑色：酸化クロムグリーン、チタニウムグリーン、ジnkグリーン、エメラルドグリーン、コバルトグリーン、ピグメントグリーン、フタロシアニングリーン、シアニングリーン等

銀色：アルミニウム粉、アルミニウムペースト、スズ粉

があるが、遮光性を確保する場合には、特にカーボンブラックと鉄黒が安価で樹脂の斑点状着色故障やブツ（異物状の固まり）が目立たない、遮光能力が優れる、写真性が良好である、酸化防止相乗効果を有する等の点で好ましい。

【0149】包装体やカートリッジ本体等にカラー印刷を施す場合は外観、印刷の彩光等の点から白色、灰色、黄色または銀色に着色することが好ましい。太陽光下で長時間使用したり、太陽光下に長期間放置されたり、砂漠等でも使用される写真感光材料用射出成形品であるカメラ、APS用の樹脂製写真フィルムカートリッジ、写真フィルム用スプール、レンズ付きフィルムユニット等の場合には、白色、銀色、黄色等の着色用遮光性物質を単独又は2種類以上併用して光反射性の色に着色することが好ましい。

【0150】本発明の熱可塑性樹脂に混練することにより射出成形性を改良したり、遮光性物質の分散性改良や滑性向上させることができる滑剤の代表的なものを以下に例示する。

（1）脂肪酸アミド系滑剤

（飽和脂肪酸アミド系滑剤）

①ベヘニン酸アミド系滑剤；ダイヤミッドKN（日本化成）等。

②ステアリン酸アミド系滑剤；アーマイドHT（ライオ

ン油脂）、アルフローS-10（日本油脂）、脂肪酸アマミッドAP-1（日本化成）、アマイドS・アマイドT（日東化学）、ニュートロン-2（日本精化）等。

（ヒドロキシステアリン酸アミド系滑剤）

③パルミチン酸アミド系滑剤；ニュートロンS-18（日本精化）、アマイドP（日東化学）等。

④ラウリン酸アミド系滑剤；アーマイドC（ライオン・アクゾ）、ダイヤミッド（日本化成）等。

（不飽和脂肪酸アミド系滑剤）

①エルカ酸アミド系滑剤；アルフローP-10（日本油脂）、ニュートロン-S（日本精化）、LUBROL（I・C・I）、ダイヤミッドL-200（日本化成）等。

②オレイン酸アミド系滑剤；アームスリップCP（ライオン・アクゾ）、ニュートロン（日本精化）、ニュートロンE-18（日本精化）、アマイドO（日東化学）、ダイヤミッドO-200・ダイヤミッドG-200（日本化成）、アルフローE-10（日本油脂）、脂肪酸アマイドO（花王）等。

【0151】（ビス脂肪酸アミド系滑剤）

①メチレンビスベヘニン酸アミド系滑剤；ダイヤミッドNKビス（日本化成）等。

②メチレンビスステアリン酸アミド系滑剤；ダイヤミッド200ビス（日本化成）、アームワックス（ライオン・アクゾ）、ビスアマイド（日東化学）等。

③メチレンビスオレイン酸アミド系滑剤；ルブロンO（日本化成）等。

④エチレンビスステアリン酸アミド系滑剤；アームスリップEBS（ライオン・アクゾ）等。

⑤ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド系滑剤；アマイド65（川研ファインケミカル）等。

⑥ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド系滑剤；アマイド60（川研ファインケミカル）等。

【0152】（2）炭酸水素系滑剤；流動パラフィン、天然パラフィン、マイクロワックス、合成パラフィン、ポリエチレンワックス（数平均分子量が10000以下、好ましくは8000以下、特に好ましくは6000以下）、ポリプロピレンワックス（数平均分子量が10000以下、好ましくは8000以下、特に好ましくは6000以下）、塩素化炭化水素、フルオロカルボン等。

（3）脂肪酸系滑剤；高級脂肪酸（ C_{12} 以上が好ましく、具体的にはカブロン酸、ステアリン酸、オレイン酸、エルカ酸、パルミチン酸等）、オキシ脂肪酸等。

（4）エステル系滑剤；脂肪酸の低級アルコールエステル、脂肪酸の多価アルコールエステル、脂肪酸のポリグリコールエステル、脂肪酸の脂肪アルコールエステル等。

（5）アルコール系滑剤；多価アルコール、ポリグリコール、ポリグリセロール等。

【0153】(6) 脂肪酸金属塩系滑剤(金属石鹸)：ラウリン酸、ステアリン酸、カブロン酸、カブリン酸、カプリル酸、ミリスチン酸、コハク酸、ステアリル乳酸、安息香酸、ヒドロキシステアリン酸、乳酸、フタル酸、リシノール酸、ナフテン酸、オレイン酸、パルミチン酸、エルカ酸等の炭素数が6～50個、好ましくは10～40個、特に好ましくは10～30個の高級脂肪酸とリチウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、スズ、鉛等の金属との化合物が挙げられ、触媒残渣と中和して写真感光材料の写真性を良好し、金型の錆の発生を防止し、遮光性物質の分散性を向上する働きがある好ましいものとしては、例えば、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、オレイン酸マグネシウム等である。特に好ましいものとしては、ステアリン酸カルシウムとステアリン酸亜鉛であり、最も好ましいものとしてはステアリン酸亜鉛が挙げられる。

【0154】(7) シリコン系滑剤：各種グレードのジメチルポリシロキサン及びその変性物(信越シリコン、東レシリコン)、特に各種シリコンオイルが樹脂流動性の向上、滑性の向上等の効果を発揮させるだけでなく、遮光性物質と併用すると、遮光性物質の分散性の向上、樹脂を白濁させてヘイズ(ASTM D-1003)を大きくさせる結果、着色力の向上、遮光性の向上等の予想外の効果を発揮するので好ましい。以上の各種の滑剤の添加量は、樹脂や滑剤の種類や使用目的に応じて変動するが、0.001～5.0重量%、好ましくは0.005～4.0重量%、より好ましくは0.01～3.0重量%、特に好ましくは0.02～2.0重量%、最も好ましくは0.05～1.0重量%である。

【0155】上述したように、滑性の向上の他に、遮光性向上、樹脂の流動性向上、物理強度向上、成形サイクルの短縮、着色性向上等、各種の効果もある、写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼさないシリコン系滑剤について、以下に更に詳述する。

【0156】各種グレードのジメチルポリシロキサン、及びその変性物(信越シリコン、東レシリコン)及び、ポリメチルフェニルシロキサン、カルボキシル変性シリコン、オレフィン変性シリコン、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールで変成したポリエーテル変性シリコン、オレフィン/ポリエーテル変性シリコン、アミド変性シリコン、ポリジメチルシロキサン、アミノ変性シリコン、カルボキシル変性シリコン、 α -メチルスチレン変性シリコン、エポキシ変性シリコン、アミノ変性シリコン、アルコール変性シリコン等変性されたシロキサン結合を含有したシリコン系オイルである。

【0157】該シリコン系オイル中、写真感光材料の写真性に悪影響を与えることが少なく、滑性効果の大き

い、特に写真感光材料用射出成形品に適用した場合に好ましいものはオレフィン変性シリコン、アミド変性シリコン、ポリジメチルシロキサン、ポリエーテル変性シリコン、オレフィン/ポリエーテル変性シリコン、カルボキシル変性シリコンである。

【0158】該シリコン系オイルは、射出成形品の物理強度を向上させ、表面硬度を向上させ、成形サイクルを短縮し、摩擦係数を改良し、摺動抵抗を低下させ、ウェルトラインやショートショットが発生しない美しい外観と、寸法精度や耐摩耗性や耐傷性に優れた、フィルム巻き上げ抵抗の小さいカメラ適性の優れた特性を有する写真感光材料用射出成形品を得ることが出来る。又摺動による光沢の低下を防止して、美しい外観を有する写真感光材料用射出成形品を得ることが出来る。

【0159】上記シリコン系オイルは、常温における粘度は1000～100000センチストークスの範囲が好ましく、特に好ましくは3000～60000センチストークス、最も好ましくは5000～30000センチストークスの高粘度のものがよい。添加量は種類、使用目的により異なるが、0.005～5.0重量%、好ましくは0.01～4.0重量%である。更に好ましくは0.03～3.0重量%、特に好ましくは0.05～1.5重量%である。

【0160】シリコン系滑剤は、単独で用いても2種類以上で用いても、また、他の滑剤や可塑剤と併用してもよい。このようなシリコン系オイル添加の効果は、以下の通りである。

- (1) 樹脂の流動性を向上し、スクリーンのモーター不可を小さくし、メルトフラクチャー発生を防止する。
- (2) ブリードアウトして白粉状になる脂肪酸アミド等の滑剤を添加しなくとも滑性を十分確保できる。
- (3) 射出成形品を白濁させ、遮光能力を向上できる。
- (4) 射出成形品の物理強度を向上できる。
- (5) 射出成形品の表面硬度を向上させ、耐摩耗性や耐傷性を向上できる。

【0161】本発明の写真感光材料用射出成形品中には、ポリアセタール樹脂やポリオレフィン樹脂やオレフィン系熱可塑性エラストマー等の熱劣化しやすい熱可塑性樹脂の熱劣化防止、写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼす熱分解性物質(アルデヒド化合物等)の発生を防止して写真性の向上等の目的により、酸化防止物質を1種類以上添加することが好ましい。酸化防止剤、及びラジカル捕獲剤や、ヒドロタルサイト類化合物、酸化防止相乗効果剤等の酸化防止物質の1種類以上を添加することにより、熱可塑性樹脂、滑剤、脂肪酸、有機造核剤、界面滑性剤等の添加剤の熱劣化や熱分解を防止し、熱可塑性樹脂組成物の流動性が著しく変化したり、ブツ(異物状の固まり)が発生するのを防止することができる。また、写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼす熱分解物質(アルデヒド等)の発生を防止することができ

る。

【0162】熱分解物資（アルデヒド等）を写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼさない量に減少安定化させたり、反応安定化させたり、又は、吸着安定化させる公知の各種化合物、例えばヒドラジン化合物、尿素化合物等を添加することが好ましい。写真感光材料用射出成形品中のアセチルアセトン法で測定したアルデヒドの量は、500ppm以下、好ましくは300ppm以下、特に好ましくは150ppm以下、最も好ましくは75ppm以下にすることにより、写真性を良好に維持できる。しかし、悪臭、人体に対する悪影響を有するアルデヒドの写真感光材料用射出成形品中の含有量を50ppm以下、可能なら実質的な含有量を0に近づけるようにすべきである。

【0163】酸化防止物質の中で特に好ましい酸化防止剤の1種以上の添加量は0.001~1.0重量%、好ましくは0.005~0.7重量%、特に好ましくは0.01~0.45重量%、最も好ましくは0.02~0.3重量%添加する。添加量が0.001重量%未満であると添加効果がなく混練経費増になるだけである。また、添加量が1.0重量%を越えると、酸化・還元作用を利用している写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼすと共に射出成形品の表面にブリードアウトして外観を悪化させる。更に、金型表面にプレートアウトして射出成形品の外観を悪化させたり、発煙が多くなり射出成形現場の環境を悪化させる。

【0164】このような酸化防止物質には、酸化防止剤、ラジカル捕獲剤、ハイドロタルサイト類化合物、酸化防止相乗効果剤がある。以下に、酸化防止物質の代表的なものである酸化防止剤の代表例を例示する。

(イ) フェノール系酸化防止剤；ビタミンE（トコフェロール）、トコフェロール類二量体（ α -トコフェロール、 β -トコフェロール、5,7-ジメチルトコロール等）、6-tert-ブチル-3-メチルフェニル誘導体、2,6-ジ-tert-ブチル-Pクレゾール、2,2'-メチレンビス（4-エチル-6-tert-ブチルフェノール）、4,4'-ブチリデンビス（6-tert-ブチル-m-クレゾール）、4,4'-チオビス（6-tert-ブチル-m-クレゾール）、4,4'-ジヒドロキシジフェニルシクロヘキサン、アルキル化ビスフェノール、スチレン化フェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、n-オクタデシル-3-（3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピネート、2,2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、4,4'-チオビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェニル）、4,4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、ステアリル- β （3,5-ジ-4-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート、1,1,3-トリス

（2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル）ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン、テトラキス〔メチレン-3（3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン等。

【0165】(ロ) ケトンアミン縮合系酸化防止剤；6-エトキシ-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンの重合体、トリメチルジヒドロキノリン誘導体等。

【0166】(ハ) アリルアミン系酸化防止剤；フェニル- α -ナフチルアミン、N-フェニル- β -ナフチルアミン、N-フェニル-N'-イソプロピル-P-フェニレンジアミン、N,N'-ジフェニル-P-フェニレンジアミン、N,N'-ジ- β -ナフチル-P-フェニレンジアミン、N-（3'-ヒドロキシブチリデン）-1-ナフチルアミン等。

【0167】(ニ) イミダゾール系酸化防止剤；2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾールの亜鉛塩、2-メルカプトメチルベンゾイミダゾール等。

【0168】(ホ) ホスファイト系酸化防止剤；アルキル化アリルホスファイト、トリス（モノ及び/又はジノニルフェニル）ホスファイト、サイクリックネオペンタントライルビス（2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ホスファイト、ジフェニルイソデシルフォスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリリン酸ソーダ、トリ（ノニルフェニル）フォスファイト、2,2-メチレンビス（4,6-ジ-tert-ブチルフェニル）オクチルホスファイト、トリス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、トリフェニルフォスファイト等。

【0169】(ヘ) チオ尿素系酸化防止剤；チオ尿素誘導体、1,3-ビス（ジメチルアミノプロピル）-2-チオ尿素等。

【0170】(ト) その他空気酸化に有用な酸化防止剤；チオジプロピオン酸ジラウリル等。

【0171】光に当たると着色して遮光能力を向上させる予想外の効果も有する、本発明に最も好ましいヒンダードフェノール系酸化防止剤の代表例を以下に示す。

1,3,5-トリメチル2,4,6-トリス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン、テトラキス〔メチレン-3-（3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン、オクタデシル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナメート、2,2',2'-トリス〔（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオニルオキシ〕エチルイソシアヌレート、1,3,5-トリス（4-tert-

tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル] イソシアヌレート、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) 4, 4'-ビフェニレンジ亜リン酸エステル、4, 4'-チオビス-(6-tert-ブチル-オクレゾール)、2, 2'-チオビス-(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル) ブタン、2, 2'-メチレンビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス-(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、4-ヒドロキシ-メチル-2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、2, 6-ビス(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、4, 4'-メチレンビス-(6-tert-ブチル-オクレゾール)、4, 4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、3・9-ビス[1・1-ジメチル-2-(β -3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]エチル] 2, 4・8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン等が挙げられる。

【0172】上述したような酸化防止剤の中でも、融点が100℃以上、好ましくは120℃以上のものが好ましい。また、燐系酸化防止剤と併用することが効果的である。更にまた、燐系酸化防止剤の少なくとも1種と、ヒンダードフェノール系酸化防止剤の少なくとも1種と、ハイドロタルサイト類化合物等の含水複塩化合物の少なくとも1種の合計3種類以上を併用することが特に好ましい。

【0173】上記ビタミンE(トコフェロール)、トコフェロール類二量体(α -トコフェロール、 β -トコフェロール、5, 7-ジメチルトコロール等)は、優れた酸化防止作用の他に、成形品を黄色に着色させてカーボンブラック等の遮光性物質と併用すると、遮光能力をカーボンブラック等の遮光性物質の単独添加の場合よりも向上させ、かつ、分散性も向上させる等の予想外の効果を発揮させることができる。

【0174】このため、遮光性物質の添加量を10%以上減少させても、カーボンブラック等の遮光性物質の単独添加の場合と同等の遮光性を有する射出成形品を得ることが可能になる。この結果、写真性の悪化防止、物理強度の向上、外観向上、材料費減少等の効果が発揮され、本発明の写真感光材料用射出成形品として特に好ましい。

【0175】特に好ましい酸化防止剤は低揮発性の高分子量フェノール型酸化防止剤(商品名Ireganox 1010、Ireganox 1076、Topan

olCA、Ionox 330等)、ジウラリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオプロピオネート、ジアルキルフォスフェート等である。

【0176】フェノール系酸化防止剤と燐系酸化防止剤とカーボンブラックと併用すると酸化防止効果が特に発揮されるので好ましい。その他、プラスチック・データ・ハンドブック(KK工業調査会発行)の794~799ページに開示された各種酸化防止剤や、プラスチック添加剤データ集(KK化学工業社)の327~329ページに開示された各種酸化防止剤や、PLASTIC S AGE ENCYCLOPEDIA 進歩論 1986(KKプラスチック・エージ)の211~212ページに開示された各種酸化防止剤等を写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼさないように種類や添加量を選択して用いることが可能である。

【0177】2種以上の酸化防止剤の組み合わせとしては、例えば、ヒンダードフェノール系酸化防止剤とペンタエリスリトールホスファイト化合物系酸化防止剤との組み合わせ、ヒンダードフェノール系酸化防止剤とジ有機ペンタエリスリトールジホスファイト化合物系酸化防止剤との組み合わせ、ヒンダードフェノール系酸化防止剤と亜リン酸エステル系酸化防止剤との組み合わせ等、アルキル置換モノフェノール系酸化防止剤、及びアルキル置換多価フェノール系酸化防止剤、及び有機ホスファイト化合物系酸化防止剤、及び有機亜リン酸エステル系酸化防止剤、もしくは、このいずれか、もしくは2種類以上組み合わせから選択されたものがある。

【0178】これらのなかでヒンダード系酸化防止剤が熱劣化しやすいが、遮光性物質の分散性を良好し、触媒残渣を中和して、写真感光材料を写真性を改良したり、金型の鉄を含む金属設備の錆の発生を防止するステアリン酸亜鉛やステアリン酸カルシウム等の脂肪酸金属塩の熱劣化を防止することができ、ブツの発生を大幅に減少させることができるのみならず、写真感光材料の写真性を良好化させることができるため特に好ましい。

【0179】特に、遊離基連鎖停止剤の代表例である融点が100℃以上、好ましくは120℃以上の前記ヒンダードフェノール系酸化防止剤の少なくとも1種と、過酸化物分解剤である燐系酸化防止剤の少なくとも1種とを併用して用いることが写真性を悪化させずに樹脂や添加剤の熱劣化防止効果を高めることができるので好ましい。

【0180】写真感光材料の写真性への悪影響が少なく、樹脂溶融温度(130~400℃)でも熱分解が少なく、経時によるブリードアウトも少ない等、多くの優れた特性を有する点から、分子量は200以上、好ましくは300以上、特に好ましくは400以上、最も好ましくは500以上の酸化防止剤である。

【0181】本発明の写真感光材料用射出成形品中に含有させるのに最も好ましい酸化防止剤としては、例え

ば、各種のヒンダードフェノール系酸化防止剤、より具体的にはテトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン、*n*-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*tert*-ブチルフェノール)プロピオネート、トリス-(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ホスファイト、1,3,5-トリス-(2-ブチル-4-ヒドロキシ-5-ジ-*tert*-ブチル)ブタン等がある。

【0182】本発明の写真感光材料用射出成形品中に含有させることができるラジカル捕獲剤としては、例えば、1,1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル、1,3,5-トリフェニルフェルダジル、2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリドン-1-オキシル、N-(3-N-オキシアニリノ-1,3-ジメチルプチリデン)-アニリンオキシド、塩化第二鉄などのような高原子価金属塩、ジフェニルピクリルヒドラジン、ジブチルピクリルヒドラジン、ジフェニルアミン、ヒドロキノン、*tert*-ブチルカテコール、ジチオベンゾイルジスルフィド、*p*, *p*'-ジトリルトリスルフィド、ベンゾキノ誘導体、ニトロ化合物、およびニトロソ化合物などを挙げることができる。

【0183】これらのうちでも、ヒドロキノンをを用いることは特に好ましい。また、上記のラジカル捕獲剤は単独で用いてもよく、あるいは数種類を併用することもできる。さらに各種の酸化防止剤や酸化防止相乗効果剤や、老化防止剤の1種以上とを併用することも好ましい。

【0184】酸化防止相乗効果剤は、上記酸化防止剤やラジカル捕獲剤やハイドロタルサイト類化合物の1種以上と併用することにより、樹脂や低分子量の添加剤(滑剤や帯電防止剤や有機造核剤や防滴剤や相溶化剤等)の熱劣化や熱分解を防止し、物理強度の低下や樹脂の流動性が著しく変化したり、金型のゲート詰まりやショートショットやブツが発生するのを防止できる。さらに写真感光材料に悪影響を及ぼす熱分解物質(アルデヒド等)の発生を防止する。このような作用をする酸化防止相乗効果剤としてはリン酸、クエン酸、リン酸化合物、クエン酸化合物等がある。特にリン酸金属塩とクエン酸金属塩が好ましい。

【0185】本発明の写真感光材料用射出成形品中には、触媒残渣を中和したり、塩酸等のハロゲン化合物を吸収して写真性に悪影響を及ぼす物質を無害化したり、樹脂焼け故障等を防止したりするために以下に代表されるハイドロタルサイト類化合物、及び脂肪酸金属塩、またはこれらのいずれか一方を少なくとも、0.001~5.0重量%、好ましくは0.005~4.0重量%、特に好ましくは0.01~3.0重量%、最も好ましくは0.02~2.0重量%添加する。0.001重量%未満では添加効果が発揮されず、混練経費増となるだけであり、5.0重量%を超えても増量した添加効果がなく、ウェルドラインやブツの発生だけ

でなくコストアップとなる。

【0186】ハイドロタルサイト類化合物は、一般式が、

$$M_x R_y (OH)_{2x+3y-2z} (A)_z \cdot aH_2O$$

{MはMg、Ca又はZn、RはAl又はCr又はFe、AはCO₃又はHPO₄、x、y、z、aは正数}で示される複塩である。

【0187】具体的な代表例を示すと、Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃・4H₂O、Mg₈Al₂(OH)₂₀CO₃・5H₂O、Mg₅Al₂(OH)₁₄CO₃・4H₂O、Mg₁₀Al₂(OH)₂₂(CO₃)₂・4H₂O、Mg₆Al₂(OH)₁₆HPO₄・4H₂O、Ca₆Al₂(OH)₁₆CO₃・4H₂O、Zn₆Al₂(OH)₁₆CO₃・4H₂O、Mg_{4.5}Al₂(OH)₁₃・3.5H₂O等がある。

【0188】または一般式が、

$$M_{(1-x)} \cdot Al_x \cdot (OH)_2 X_{x/n} \cdot mH_2O$$

{ただし式中、Mはアルカリ土類金属およびZnを示す。Xはn価のアニオンを示す。そして、xおよびm、nは下記条件を満足する。

$$0 < x < 0.1$$

$$0 \leq m \leq 2$$

n=1~4の整数で表される屈折率が(Larsenの油浸法で測定)が1.40~1.55の範囲であるハイドロタルサイト類化合物である。}

【0189】上記式においてXで表されるn価のアニオンの例としては、Cl⁻、Br⁻、I⁻、NO₃⁻、ClO₄⁻、SO₄²⁻、CO₃²⁻、SiO₃²⁻、HPO₄²⁻、HBO₃²⁻、PO₄³⁻、Fe(CN)₆³⁻、Fe(CN)₄⁴⁻、CH₃COO⁻、C₆H₄(OH)COO⁻である。

【0190】好ましい具体例を以下に示す。

$$Mg_{0.7}Al_{0.3}(OH)_2(CO_3)_{0.15} \cdot 0.54H_2O$$

$$Mg_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2(CO_3)_{0.165} \cdot 0.54H_2O$$

$$Mg_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2(CO_3)_{0.155} \cdot 0.54H_2O$$

$$Mg_{0.6}Al_{0.4}(OH)_2(CO_3)_{0.2} \cdot 0.54H_2O$$

$$Mg_{0.75}Al_{0.25}(OH)_2(CO_3)_{0.125} \cdot 0.54H_2O$$

$$Mg_{0.83}Al_{0.17}(OH)_2(CO_3)_{0.085} \cdot 0.54H_2O$$

等

【0191】上述したようなハイドロタルサイト類化合物は、天然物であっても、合成品であってもよい。これらのハイドロタルサイト類化合物は、マグネシウム、アルミニウム等を主成分としており、写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼしたり、成形機に用いられている金属の発錆の原因と考えられる塩素イオン等のハロゲン化イ

オンを吸着して無害化する能力に優れている。さらに熱可塑性樹脂中のモノマーや各種添加剤中の揮発性物質等写真性に悪影響を及ぼす物質を吸着安定化するものと推定される。ハイドロタルサイト類化合物の具体的な合成方法としては、例えば、特公昭46-2280号公報及び特公昭50-30039号公報等に開示されている公知の方法も使用できる。

【0192】本発明では特に上記のハイドロタルサイト類化合物が好ましく、その結晶構造、結晶粒子径に制限されることなく使用可能である。ハイドロタルサイト類化合物の天然品としては、ハイドロタルク石、スチヒタイト、パイロオーライト等がある。これらのハイドロタルサイト類化合物は単独で使用しても、2種以上混合して使用してもよい。

【0193】特に前述した各種酸化防止剤や各種脂肪酸金属塩と併用することが写真性を悪化させずに、遮光性物質やハイドロタルサイト類化合物の分散性向上の点で好ましい。また、射出成形等の加工性、物性等を特に向上させるためには平均2次粒子径が $20\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下、BET比表面積が $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $40\text{m}^2/\text{g}$ 、特に $30\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。

【0194】本発明においてハイドロタルサイト類化合物は、表面被覆物質で処理して利用するのが、分散性を向上させるので好ましい。表面被覆する事により、樹脂に対する分散性ないし親和性が一層向上し、射出成形適性、物理強度等も向上する。

【0195】このような表面被覆物質の例としては、前述の遮光性物質の表面被覆物質(1)～(20)等を用いることが出来るが、特に好ましいのは、写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼす触媒残渣や重金属を無害化させたり錆の発生を防止する働きを有する例えば、ラウリル酸ソーダ、ラウリル酸カリウム、オレイン酸ソーダ、オレイン酸カリウム、オレイン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸ソーダ、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カリウム、パルチミン酸ソーダ、パルチミン酸カリウム、カプリン酸ソーダ、カプリン酸カリウム、ミリスチン酸ソーダ、ミリスチン酸カリウム、リノール酸ソーダ、リノール酸カリウムなどのような高級脂肪酸の金属塩類を例示することができる。

【0196】また、ラウリル酸、パルチミン酸、オレイン酸、ステアリン酸、カプリン酸、ミリスチン酸、リノール酸などに代表される高級脂肪酸類；ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の有機スルホン酸金属塩類；イソプロピルトリメステアロイルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルバイロホスフェート）チタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、ビニルトリエトキシシラン、ガンマメタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ガンマグリシドオキシ

プロピルトリメトキシシランなどのようなカップリング剤類、高級脂肪酸アミド類、高級脂肪酸エステル類、シリコン類、ワックス類の各種滑剤などを例示することができる。

【0197】これら表面被覆物質による表面被覆は、例えば、温水にハイドロタルサイト類化合物を懸濁した状態のところに、攪拌下に、高級脂肪酸のアルカリ金属塩の水溶液を加えることにより、或いは、ハイドロタルサイト類化合物粉末をヘンシェルミキサー等の混合機により攪拌下、高級脂肪酸の溶液とか、カップリング剤の希釈液を滴下することにより行うことができる。

【0198】これら表面被覆物質の量は適宜に選択変更できるが、ハイドロタルサイト類化合物100重量部に対して、約0.01～50重量部、好ましくは0.05～35重量部、特に好ましくは0.1～20重量部、最も好ましくは0.5～10重量部程度が適当である。さらに本発明の主旨を損なわない限りは少量の他の金属酸化物等の不純物を含んでもよい。

【0199】さらにハイドロタルサイト類化合物の分散をより良好にするために例えば高級脂肪酸や脂肪酸アミド系滑剤やシリコンオイルやソルビタンモノステアレートのようなソルビタン脂肪酸エステルやグリセリンモノステアレートのようなグリセリン脂肪酸エステルなどの1種以上を分散剤として樹脂組成物中に合計量0.01～10重量%、好ましくは0.05～8重量%、特に好ましくは0.08～5重量%、最も好ましくは0.1～3重量%添加してもよい。

【0200】ハイドロタルサイト類化合物と併用することにより、写真性の悪化防止、射出成形の安定性、射出成形機や金型の防蝕（防錆とも言う）効果が向上し、射出成形品の着色や、樹脂劣化を防止するほか、透明度を向上させ、物理強度低下を防止し、樹脂焼けによるブツの発生や着色故障の発生を防止する作用等が相乗的に向上する。フェノール系酸化防止剤や燐（ホスファイト）系酸化防止剤及び脂肪酸金属塩から成る群より選択された1種以上の安定剤と併用することが写真感光材料の写真性悪化がほとんどなく、射出成形機や金型の防蝕（防錆とも言う）効果及び酸化防止効果が大きくなるので特に好ましい。

【0201】この場合、写真感光材料の写真性能に悪影響を及ぼさないようにするためには写真感光材料用射出成形品中に、

- (1) フェノール系酸化防止剤を0.0005～0.5重量%、好ましくは0.001～0.4重量%、特に好ましくは0.002～0.3重量%添加する。
- (2) 燐系酸化防止剤0.0005～0.5重量%、好ましくは0.001～0.4重量%、特に好ましくは0.002～0.1重量%添加する。
- (3) ハイドロタルサイト類化合物及び脂肪酸金属塩（金属石けん）、もしくはこれらのいずれか一種以上を0.0

01～5重量%、好ましくは0.005～4重量%、特に好ましくは0.01～3重量%添加する。

【0202】且つ(1)+(2)+(3)の合計含有量が0.0015～6重量%、好ましくは0.002～5重量%、特に好ましくは0.003～4重量%、最も好ましくは0.005～3重量%写真感光材料用射出成形品中に含まれるようにする。いずれにしてもこれらの添加物は樹脂劣化を防止できる最小量添加することが写真性能を悪化させず、ブリードアウトを防止し、コストアップを抑制する点からも好ましい。

【0203】ハイドロタルサイト類化合物と併用することが好ましく、且つハイドロタルサイト類化合物と同様の優れた効果を発揮するだけでなく、さらに滑剤及び遮光性物質の分散性としての効果を発揮する脂肪酸金属塩(金属石けんとも言う)について説明する。

【0204】脂肪酸金属塩の代表例としては、ラウリン

酸、ステアリン酸、コハク酸、ステアリル乳酸、乳酸、フタル酸、安息香酸、ヒドロキシステアリン酸、リシノール酸、ナフテン酸、オレイン酸、パルチミン酸、エルカ酸等の高級脂肪酸と、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スズ、カドミウム、アルミニウム、亜鉛、鉛等の金属との化合物が挙げられ、好ましいものとしては、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸亜鉛、オレイン酸カルシウム、オレイン酸亜鉛、オレイン酸マグネシウム等が挙げられる。

【0205】市販されている代表的な脂肪酸金属塩の名称と分子式と状態と融点を表5に示す。

【0206】

【表5】

名称	分子式	状態	融点(°C)
ステアリン酸バリウム	$\text{Ba}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$	白色微粉末	225 以上
ラウリン酸バリウム	$\text{Ba}(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})_2$	白色微粉末	230 以上
リシノール酸バリウム	$\text{Ba}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}(\text{OH})\text{COO})_2$	淡黄白色粉末	116～124
ナフテン酸バリウム	$\text{Ba}(\text{CnH}_{2n-1}\text{O}_2)_2$	淡黄色粘性固体	—
エチルヘキソイン酸バリウム	$\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$	微黄色粘性固体	—
ステアリン酸カルシウム	$\text{Ca}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$	白色微粉末	148～155
ラウリン酸カルシウム	$\text{Ca}(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})_2$	白色微粉末	150～158
リシノール酸カルシウム	$\text{Ca}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}(\text{OH})\text{COO})_2$	淡黄白色粉末	74～82
ステアリン酸亜鉛	$\text{Zn}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$	白色微粉末	117～125
ラウリン酸亜鉛	$\text{Zn}(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})_2$	白色微粉末	110～120
リシノール酸亜鉛	$\text{Zn}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}(\text{OH})\text{COO})_2$	淡黄白色粉末	94～102
2-エチルヘキソイン酸亜鉛	$\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$	無色粘稠液体	—
ステアリン酸鉛	$\text{Pb}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$	白色微粉末	105～112
二塩基性ステアリン酸鉛	$2\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$	白色微粉末	280～300 で分解
ナフテン酸鉛	$\text{Pb}(\text{CnH}_{2n-1}\text{O}_2)_2$	褐色鉛状物	—
ステアリン酸錫	$\text{Sn}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$	白色粉末	103～108
ステアリン酸マグネシウム	$\text{Mg}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$	白色微粉末	108～115

【0207】また、本発明の写真感光材料用射出成形品中に無機造核剤及び有機造核剤の1種又は2種以上を添加することができる。無機造核剤及び有機造核剤の1種

又は2種以上を添加することにより、表面硬度や剛性やアイゾット衝撃強度や耐摩耗性等を改善することができる。また、結晶性樹脂のポリオレフィン樹脂、特にホモ

ポリエチレン樹脂、エチレン- α -オレフィン共重合体樹脂、プロピレン- α -オレフィン共重合体樹脂に添加した場合は、上記特性以外に透明性、射出成形性（サイクル短縮、成形故障減少）を改善できる。

【0208】無機造核剤及び有機造核剤の1種又は2種以上の射出成形品中の合計含有量は、0.001～10重量%が好ましく、0.005～8重量%がより好ましく、0.01～5重量%が最も好ましい。合計含有量が0.001重量%未満であると、含有効果がなく、混練経費増となるだけである。また、合計含有量が10重量%を超えると、増量効果がなく、コストアップになるだけである。

【0209】さらに、有機造核剤の場合は、射出成形時の発煙が多くなり、且つ、経時により射出成形品の表面にブリードアウトして外観を悪化させる。さらに白粉となって写真感光材料の感光層に付着して、現像障害を起こす問題を発生するようになる。

【0210】本発明に使用できる有機造核剤としては、カルボン酸、ジカルボン酸、これらの塩及び無水物、芳香族スルホン酸の塩及びエステル、芳香族ホスフィン酸、芳香族ホスホン酸、芳香族カルボン酸、その他のアルミニウム塩、芳香族リン酸金属塩、炭素数8～30のアルキルアルコール、多価アルコールとアルデヒドの縮合物、並びにアルキルアミンなどである。

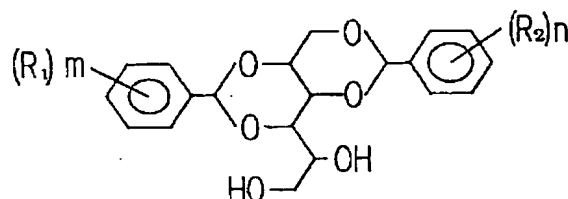
【0211】なお、カルボン酸類は、その誘導体を含めて総称するもので、代表例をあげるとアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸、メサコン酸、アングリカ酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ナジック酸、（エンドシス-ビシクロ〔2, 2, 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸）、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、マレイン酸モノエチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、フマル酸モノメチルエステル、フマル酸ジメチルエステル、イタコン酸ジエチルエステル、アクリル酸アミド、メタクリルアミド、マレイン酸モノアミド、マレイン酸ジアミド、マレイン酸-N-モノエチルアミド、マレイン酸-N, N-ジエチルアミド、マレイン酸-N-モノブチルアミド、マレイン酸-N, N-ジブチルアミド、フマル酸モノアミド、フマル酸ジアミド、スマル酸-N-モノエチルアミド、フマル酸-N, N-ジエチルアミド、フマル酸-N-モノブチルアミド、フマル酸-N, N-ジエチルアミド、フマル酸-N-モノブチルアミド、マレイミド、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、メタクリル酸カリウム、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸亜鉛、アルリル酸マグネシウム、アクリル酸カルシウム、メタクリル

酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、メタクリル酸カリウム、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、塩化マレニル、グリシジンマレエート、マレイン酸ジプロピル、アコニチン酸無水物、ソルビン酸等を挙げることができる。

【0212】例えばp-tert-ブチル安息香酸アルミニウム、1, 2, 3, 4-ジベンジリデンソルビトール、化3で表されるジ置換ベンジリデンソルビトール化合物（式中、 R_1 及び R_2 は炭素数1～8のアルキル、アルコキシ又はハロゲンであり、m及びnはいずれも0～3であって且つ $m+n \geq 1$ である。）、ステアリル乳酸のカルシウム、マグネシウム等の金属塩である。

【0213】

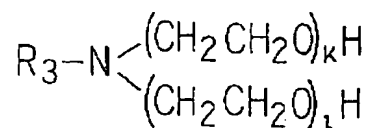
【化3】



【0214】また、N-(2-ヒドロキシエチル)-ステアリルアミン等の化4で表される化合物（式中、 R_3 は炭素数8～30のアルキル基であり、k及びlはいずれも0～10であって $k+l \geq 1$ である。）、1, 2-ヒドロキシステアリン酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩等の金属塩、ステアリルアルコール、ラウリルアルコール等のアルキルアルコール、安息香酸ソーダ、安息香酸、セバチン酸などがある。

【0215】

【化4】



【0216】有機造核剤の中で特に好ましいソルビトール化合物の代表例を以下に示す。

di-(o-methylbenzylidene)sorbitol
o-methylbenzylidene-p-methylbenzylidenesorbitol
di-(o-methylbenzylidene)sorbitol
m-methylbenzylidene-o-methylbenzylidenesorbitol
di-(o-methylbenzylidene)sorbitol
m-methylbenzylidene-p-methylbenzylidenesorbitol
1, 3-heptanylidenesorbitol
1, 3, 2, 4-diheptanylidenesorbitol
1, 3, 2, 4-di(3-nonyl-3-pentenylidene)sorbitol
1, 3-cyclohexanecarbylidenesorbitol
1, 3, 2, 4-dicyclohexanecarbylidenesorbitol

1・3, 2・4-di(p-methylcyclohexancarbylidene)sorbitol

Aromatic hydrocarbon groups or derivatives thereof

1・3-benzylidenesorbitol

1・3, 2・4-dibenzylidene-D-sorbitol

1・3, 2・4-di(m-methylbenzylidene)sorbitol

1・3, 2・4-di(p-methylbenzylidene)sorbitol

1・3, 2・4-di(p-hexylbenzylidene)sorbitol

1・3, 2・4-di(1-naphthalenecarbylidene)sorbitol

1

1・3, 2・4-di(phenylacetylidene)sorbitol

1・3, 2・4-di(methylbenzylidene)sorbitol

1・3, 2・4-di(ethylbenzylidene)sorbitol

1・3, 2・4-di(propylbenzylidene)sorbitol

1・3, 2・4-di(methoxybenzylidene)sorbitol

1・3, 2・4-di(ethoxybenzylidene)sorbitol

1・3, 2・4-di(p-methylbenzylidene)sorbitol

1・3, 2・4-di(p-chlorbenzylidene)sorbitol

1・3, 2・4-di(p-methoxybenzylidene)sorbitol

1・3, 2・4-di(alkylbenzylidene)sorbitol

1・3, 2・4-di(methylbenzylidene)sorbitol

aluminumbenzoate、等

【0217】上記の有機造核剤中でも本発明に特に好ましい上記ジベンジリデンソルビトール化合物を添加することが最適な樹脂としては、ポリオレフィン樹脂、例えばホモポリプロピレン樹脂、プロピレン・ α -オレフィン共重合体（ブロックタイプ及びランダムタイプ）樹脂等のポリプロピレン系樹脂、低密度ホモポリエチレン樹脂、高密度ホモポリエチレン樹脂、直鎖状ポリエチレン（エチレン・ α -オレフィン共重合体）樹脂及びエチレン・プロピレン共重合体樹脂等のポリオレフィン系樹脂である。

【0218】これらの中でも、特に結晶化度が高い結晶性ポリオレフィン系樹脂が好ましく、有機造核剤の添加効果が効果的に発揮されるので結晶化度は50%以上、好ましくは70%以上、特に好ましくは80%以上、最も好ましくは90%以上のポリオレフィン系樹脂である。

【0219】なお、上述したポリオレフィン樹脂、及び各種熱可塑性エラストマー、各種相溶化樹脂の具体的な代表例を以下に示す。ポリオレフィン樹脂には、その代表例として、高密度ホモポリエチレン樹脂、中密度ホモポリエチレン樹脂、低密度ホモポリエチレン樹脂、ホモポリプロピレン樹脂、プロピレン・ α -オレフィン共重合体樹脂、各種エチレン共重合体樹脂等がある。

【0220】各種のエチレン共重合体樹脂の代表例を示す。

(1) エチレン-酢酸ビニル共重合体（以下、「EVA」という）樹脂

(2) エチレン-プロピレン共重合体樹脂

(3) エチレン-1-ブテン共重合体樹脂

(4) エチレン-ブタジエン共重合体樹脂

(5) エチレン-塩化ビニル共重合体樹脂

(6) エチレン-メタクリル酸メチル共重合体（以下、「EMMA」という）樹脂

(7) エチレン-アクリル酸メチル共重合体（以下、「EMA」という）樹脂

(8) エチレン-アクリル酸エチル共重合体（以下、「EEA」という）樹脂

(9) エチレン-アクリロニトリル共重合体樹脂

(10) エチレン-アクリル酸共重合体（以下、「EAA」という）樹脂

(11) アイオノマー樹脂（エチレンと不飽和酸との共重合物を亜鉛等の金属で架橋した樹脂）

(12) エチレン- α -オレフィン共重合体（以下、「L-LDPE」という）樹脂

(13) エチレン-プロピレン-ブテン-1三元共重合体樹脂等

【0221】上述したL-LDPE樹脂の詳細について以下に示す。L-LDPE (Linear Low Density Polyethylene) 樹脂は、第3のポリエチレン樹脂と称され、中・低密度、高密度、両ポリエチレン樹脂の利点を併せもつ、省エネルギー、省資源という時代に合致する低コスト、高強度の樹脂である。この樹脂はエチレンと炭素数が3~20、好ましくは3~13個、より好ましくは4~10個、特に好ましくは5~9個の α -オレフィンを共重合させたコポリマーで線状の直鎖に短分岐をもった構造のポリエチレン系樹脂である。

【0222】物理強度やコストの点で好ましい α -オレフィンとしてはブテン-1、ペンテン-1、オクテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、ヘプテン-1、3-メチルペンテン-1、4, 4-ジメチルペンテン-1、ヘプセン-1、ノネン-1、ウンデセン-1、ドデセン-1、デセン-1等が用いられる。本発明で、好ましいのは、 α -オレフィンがブテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1であり、これらの α -オレフィンの含有量が0.1~15モル%のL-LDPE樹脂であり、最も好ましいのは、 α -オレフィンがブテン-1であり、ブテン-1含有量が1~8モル%のL-LDPE樹脂である。

【0223】従来の触媒で重合製造した市販のL-LDPE樹脂の具体例を以下に示す。エチレン・ブテン-1共重合体樹脂：グレジンとNUC-FLX (UCC社)、ダウレックス (ダウケミカル社)、スクレア (デュボンカナダ社)、マーレックス (フィリップス社)、スタミレックス (DSM社)、エクセレンVL (住友化学)、ネオゼックス (三井石油化学)、ユカロン-L (三菱油化)、日石リニレックス (日本石油化学)、NUCポリエチレン-L (日本ユニカー)、ニボロム

(東ソー)、ショーレックスリニア(昭和電工)、宇部ポリエチレンL(宇部興産)、出光ポリエチレンL(出光石油化学)等、エチレン・ヘキセン-1共合体樹脂:TUFLIN(UCC社)、TUFTHENE(日本ユニカー)等、エチレン・4メチルペンテン-1共合体樹脂:ウルトゼックス(三井石油化学)等、エチレン・オクテン-1共合体樹脂:スタミレックス(DSM社)、ダウレックス(ダウケミカル社)、スクレアー(デュボンカナダ社)、MORETEC(出光石油化学)等。

【0224】物理的強度向上と射出成形性のバランスの点から特に好ましいのは、MFR(ASTM D-1238-88のE条件、温度190°C、試験荷重2.16kgfで測定)が2~80g/10分、好ましくは5~50g/10分、密度(JIS K-6760で測定)が0.890~0.985g/cm³、好ましくは0.900~0.980g/10分、そして α -オレフィンの炭素数が3~12個のL-LDPE樹脂である。

【0225】酸変性ポリオレフィン樹脂の詳細について以下に示す。シングルサイト触媒を用いて重合製造した分子量分布が1.1~5の熱可塑性樹脂との相容性が優れ、リサイクル適性、遮光性物質の分散性も良好にする樹脂であり、ポリオレフィン樹脂と不飽和カルボン酸類とをグラフト変成した変性ポリオレフィン樹脂をいい、例えばグラフト変性ポリエチレン樹脂、グラフト変性ポリプロピレン樹脂、グラフト変性エチレン共重合体樹脂(EVA樹脂、EEA樹脂、L-LDPE樹脂、EMA樹脂等)等がある。

【0226】変性ポリオレフィン樹脂における不飽和カルボン酸類をグラフト変成させる方法は特に限定されない。例えば、熔融状態で反応させる特公昭43-27421合公報等の開示の方法や、溶液状態で反応させる特公昭44-15422号公報等の開示の方法や、スラリー状態で反応させる特公昭43-18144号公報等の開示の方法や、気相状態で反応させる特公昭50-77493号公報等の開示の方法等がある。

【0227】これらの方法の中でも、押出機を用いる溶融混練法が操作上簡便で、かつ、安価な方法なので好ましい。不飽和カルボン酸類の使用量は、接着強度確保の

ためポリオレフィン樹脂ベースポリマー(各種ポリエチレン樹脂、各種ポリプロピレン樹脂、各種ポリオレフィン共重合体樹脂、ポリブテン-1樹脂、ポリ-4-メチルペンテン-1等の α -オレフィン共重合体樹脂及びその共重合体樹脂)100重量部に対して0.01~20重量部、好ましくは0.2~5重量部である。

【0228】ポリオレフィン樹脂と不飽和カルボン酸類との反応を促進するために有機過酸化物等が用いられる。有機過酸化物としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリル、ジクミルパーオキサイド、 α 、 α' ビス(tert-ブチルパーオキシジイソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、tert-ブチル-ハイドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシラウレート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、1,3-ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、キュメンハイドロパーオキサイド、ジ-tert-ブチル-ジパーオキシフタレート、tert-ブチルパーオキシマレイン酸、イソプロピルパーカーボネート等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物等がある。

【0229】これらは1種または2種以上の組合せで使用してもよい。特に好ましいのは、分解温度が170°C~200°Cの間にあるジ-tert-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン、1,3-ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンである。これらの過酸化物の添加量は特に限定されないが、ポリオレフィン樹脂100重量部に対して0.005~5重量部、好ましくは0.01~1重量部である。

【0230】市販の酸変性ポリオレフィン樹脂の代表例を以下に示す。

- | | |
|--------------------|--------------|
| (1) 日本石油化学KK | "Nポリマー" |
| (2) 三井石油化学KK | "ADMER" |
| (3) 昭和電光KK | "ER RESIN" |
| (4) 三菱化成工業KK | "NOVATEC-AP" |
| (5) 三菱油化KK | "MODIC" |
| (6) 日本ユニカーKK | "NUC-ACE" |
| (7) 宇部興産KK | "UBE BOND" |
| (8) 東ソーKK | "メルセンM" |
| (9) 住友化学工業 | "ホルダイン" |
| (10) 三井・デュボンケミカルKK | "CMPS"等 |
| (11) エクソン社 | "デクソン" |
| (12) 東亜燃料工業KK | "HAシリーズ" |

(13) 三井東圧化学KK

【0231】L-LDPE樹脂製造プロセスの特徴の概略を以下に示す。

1) 気相法

重合に必要なエネルギー量が小さいと発表されている。品質上はモノマーに、揮発しやすい単一成分を用いなければならないとされており、溶液法に比べ制約を受ける。最近では、モノマーの選択、分子量分布のコントロール幅も広くなりつつある模様である。特に、シングルサイト触媒（代表例はメタロセン触媒）を用いた場合は、写真性が良好で、且つモノマーの選択、分子量分布のコントロール幅が広く最も好ましい重合製造法である。

【0232】2) スラリー法

溶媒を用いる液相重合法は、スラリー法と溶液法とに分けられる。スラリー法は、溶媒を用いるスラリー（異相系）であるので、反応容器内の溶液は粘度が低いことから、比較的コンパクトな設備で生産することができ、溶媒の除去が容易であるなどの利点がある。一方、低密度化については、低分子量低密度ポリマーが溶媒に溶け込み、溶液が高粘度になったり、ポリマーが膨潤して塊状化するため、密度が 0.930 g/cm^3 以下のL-LDPE生産は制限される。

【0233】3) 溶液法

溶液法の重合は溶液中で行われる。溶液状態を維持するため高温で反応が行われる。品質面では、低密度化の許容範囲が広く、且つ C_6 以上の α -オレフィン（4メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1等）とエチレンの共重合に最適の製造プロセスである。また α -オレフィン含有量の大きいL-LDPE樹脂（密度が 0.910 g/cm^3 以下の超低密度L-LDPE樹脂）の製造プロセスとしても最適である。

【0234】4) 改良高压法

従来の高压法プロセスをそのまま利用しながらチーグラ-系触媒やメタロセン触媒により高温高压でL-LDPE樹脂を得るものでランニングコストは上記(1)～

“MITSUI LONPLY”等

(3)より高価である。高压転換法とも呼ばれる。

【0235】本発明の遮光性物質や繊維状充填写真感光材料の分散性を向上させ、射出成形品の物理強度を向上させる働きを有する各種の熱可塑性エラストマーの代表例を以下に述べる。熱可塑性エラストマー（以下、TREと表示）は、大別するとスチレン系（以後SBCと表示）、エステル系（以後TPEEと表示）、オレフィン系（以後TPOと表示）、塩化ビニル系（以後TPVCと表示）、アミド系（以後TPAEと表示）、結晶性1,2ポリブタジエン系（以後RBと表示）、アイオノマー系、フッ素系（以後F-TPEと表示）、ウレタン系（以後TPUと表示）、イソプレン系など各種の化学構造のものがある。

【0236】市販の代表的なTPEを以下に示す。TPR(Uniroyal)、TPNor Somel(E. I. du Pont de Nemours)、Telcar. Estane(B. F. Goodrich Chemical)、Vistaflex(Exxon Chemical)、Visalon(Esso Chemical)、Pro-fax(Hercules)、ET(Allied Chemical)、Renflex(Ren Plastics)、Santoprene(Monsanto)、Keltan-TP(Naamloze Vennootschap DSM)、Uneprene(International Synthetic Rubber)、Dutral TP(Montedison)、Dutral TP(Montedison)、エスブレンEPR（または住友TPE）（住友化学工業）、ミラストマー（三井石油化学工業）、JSR-サーモラン（日本合成ゴム）等。

【0237】代表的な主要TPEの分類と製造メーカー及び商品名を表6に示す。

【0238】

【表6】

分 類	硬 質 相	軟 質 相	製 造 会 社	商 品 名
スチレン系 TPE (SBC)	PS	BR または IR	Shell Chemical (シ ェルケミカル) Phillips Petroleum ANIC 旭化成 日本エラストマー 日本合成ゴム 電機化学 日本ゼオン	Kraton Cariflex TR Solprene Europrene SOLT タフブレン ソルブレン-T JsR TR 電化STR
		水素添加 BR	Shell Chemical (シ ェルケミカル)	Kraton G
オレフィン系 TPE (TPO)	PE または PP	IIIR または EPDM	住友化学工業 三井石油化学工業 日本合成ゴム、三菱 油化 Monsanto (三菱モン サント) 日本石油化学	住友TPE ミラストマー JSR -サーモラン 油化サーモラン Santoprene ソフトフレックス
塩ビ系 TPE (TPVC)	結晶PVC 他	非結晶PVC	住友ベークライト 三菱化成ビル 電気化学工業 信越ポリマー チッソ 東亜合成化学	スミフレックス サンブレン ビニコンR EZ-800 エラスリット アロンエラスト
			E. I. Du Pont de Nemours	Aleryn
ウレタン系 TPE (TPU)	ウレタン構 造	ポリエステル または ポリエーテ ル	エム・ディー化成、 日本エラストラン 日本ポリウレタン 大日本インキ化学 武田薬品工業 日本オイルシール、 大日精化工業 三井日曹ウレタン	ベレセン エラストラン パラブレン パンデックス タケラック アイアンラバー レザミン ハイブレン
エステル系 T	ポリエステル	ポリエーテ ル	E. I. Du Pont de Nemours	Hytrel, 東レ・デュポン

PE (TPEE)			Akzo Chemie(大日本 インキ) 東洋紡績 General Electric(GE PL)	Arnitel ベルブレン Lomod
アミド 系TPE (TPAE)	ポリアミド	ポリエーテル	Huls(ダイセルヒュ ルス) ATOChem(東レ) Ems(大日本インキ化 学)	Vestamid(ダイア ミッド-PAE) PEBAX グリラックスA
その他 TPE	シンジオタ チック1,2B R	非結晶BR	日本合成ゴム	JSR RB
	トランス-1 .4-IR	非結晶IR	Polysar クラレイソブレンケ ミカル	TRANS-PIP トランス-ポリイ ソブレン
	金属カルボ キシレート イオンクラ スター	非結晶PB	E. I. Du Pont de Nem ours 三井・デュボンポリ ケミカル	Surlyn A ハイライン
	結晶ポリエ チレン	EVA または EEA	東洋曹達, 三井・デ ュボンポリケミカル , 日本ユニカー, 旭 化成, 住友化学, 三 菱油化	
	結晶ポリエ チレン	塩素化ポリ エチレン	昭和油化 大阪曹達 Dow Chemical	エラスレン ダイソラック Dow-CPE
	フッ素樹脂	フッ素ゴム	ダイキン工業	ダイエルサーモブ ラスチック

※上記分類のうち、オレフィン系及びウレタン系TPE では外国メーカーを除外

した。また、製造会社の欄の()内は輸入販売会社を示すものである。

【0239】スチレン系熱可塑性エラストマーの詳細について以下に示す。本発明のシングルサイト触媒を用いて重合製造した分子量分布(前記GPC法により求めた重量平均分子量 M_w /数平均分子量 M_n)が1.1~1.0、好ましくは1.3~8、特に好ましくは1.5~5の熱可塑性樹脂や他の従来の各種熱可塑性樹脂との相容性が優れるだけでなく、遮光性物質の分散性が優れるスチレン系熱可塑性エラストマーを含む遮光性写真感光材料用射出成形品は、本発明には特に好ましい。特に遮光性物質を高濃度に含有するマスターバッチ樹脂ペレット

用にスチレン系熱可塑性エラストマーを用いると分散性、物理強度、外観の優れた射出成形故障の発生が少ない着色写真感光材料用射出成形品を得ることができるので好ましい。

【0240】マスターバッチ樹脂ペレットの樹脂組成物がスチレン系熱可塑性エラストマーを含有する場合、希釈用樹脂組成物が結晶性樹脂(ポリオレフィン系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、線状ポリエステル系樹脂等)または非結晶性樹脂(ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系

樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、メタクリル酸系樹脂、酢酸ビニル系樹脂等)のいずれかであっても、あるいは両樹脂の混合したものであっても、更にはリサイクル樹脂が混入されても良好に相溶化した射出成形用着色樹脂組成物となる。

【0241】ここでスチレン系熱可塑性エラストマーとは、スチレン系モノマー（ハードセグメント）と、スチレン系モノマーと共重合しうるモノオレフィンまたはジオレフィン等の他のモノマー（ソフトセグメント）とのランダム、ブロック、グラフト等の共重合体（特に好ましくはブロック共重合体）、及びこれらの共重合体の水素添加物である。

【0242】なお、スチレン系モノマーとしては例えば、スチレン、 α -クロロスチレン、2,4-ジクロロスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-ジビニルベンゼン、*p*-(クロロメトキシ)-スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチル- α -メチルスチレン、*m*-メチル- α -メチルスチレン、*p*-メチル- α -メチルスチレン、*p*-メトキシ- α -メチルスチレン等が挙げられる。これらの中では、スチレンが特に好ましく挙げられる。ジオレフィンとしては例えばジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチルノルボルネン等の非共役ジエン、またはブタジエン、イソプレン等の共役ジエンが挙げられる。これらのなかではブタジエンが特に好ましい。

【0243】また、モノオレフィンとしては、例えばエチレンの他、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、3-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、デセン-1等の炭素数3以上の α -オレフィンが挙げられる。これらのなかではエチレン、プロピレンが特に好ましい。ブロック共重合体の構造としてはソフトセグメントの両端にハードセグメントが結合するいわゆるABA型、両ブロックの繰り返し構造を有するマルチブロック型、両ブロックが放射状に結合したラジアルブロック型がある。使用温度領域においてはポリスチレンブロックがガラス状態のドメインを形成してセグメント中に数十nmの大きさで分散し、ソフトセグメントを拘束することによって物理的架橋点を形成する。

【0244】かかるスチレン系熱可塑性エラストマーは上記の適当なモノマーを周知の適当な方法、例えばアニオンリビング重合法や、バッチ塊状重合法、連続塊状重合法、懸濁重合法、連続溶液重合法、乳化重合法等のラジカル重合法によって共重合することにより得ることができる。かかる重合方法のなかではアニオンリビング重合が特に好ましく、ジエン系ポリマーのマイクロ構造を規制するため開始剤には有機リチウム化合物が一般的に用いられる。また重合法には両成分を逐次的に重合する方法（逐次重合法）と逐次重合の後カップリング反応で分

子を結合する方法があり、ラジアルブロック型は多官能カップリング剤を用いる後者の方法で製造される。

【0245】スチレン系モノマーと共重合しうるモノオレフィンまたはジオレフィン等の該他のモノマーの、スチレン系モノマー中の含有量は1~12重量%、好ましくは1.5~10重量%、特に好ましくは2~8重量%の任意の量である。スチレン系モノマーと共重合しうるモノオレフィンまたはジオレフィン等の該他のモノマーの、スチレン系モノマー中の含有量が1~12重量%であれば、例えば0°C以下の低温度条件下で用いられることの多い写真フィルム用スプール、写真フィルム用カートリッジ、インスタントフィルムユニット、カメラボディ、シート写真フィルムバックホルダ、写真フィルム用マガジン、レンズ付き写真フィルムユニット等が30cm以上の高さから落下した時の衝撃強度不足を防止でき、また耐摩耗性に優れ、更に写真感光材料を3か月以上の長期間密封状態で保存される場合でも、経時で写真性に悪影響を及ぼしたりするカブリが増加したり部分的に感度が上昇したりすることを防止することができる。

【0246】かかるスチレン系熱可塑性エラストマーの具体例としては例えばスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体樹脂及びその水素添加物であるスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体樹脂及びその水素添加物であるスチレン-エチレン-ブチレンブロック共重合体樹脂、スチレン-イソプレン共重合体樹脂及びその水素添加物であるスチレン-エチレン-プロピレンブロック共重合体樹脂、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体樹脂及びその水素添加物であるスチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体樹脂等である。かかるスチレン系熱可塑性エラストマーのなかでスチレン-ブタジエン共重合体樹脂及びその水素添加物が特に好ましい。

【0247】代表的なスチレン系熱可塑性エラストマーの商品名と製造会社名を以下に示す。Kraton（またはCaliflex TR）、Kraton G（またはElexar）（Shell Chemical）、Solprene T（Phillips Petroleum）、Europrene SOL T（ANIC）、Solprene T（Petrochi）、タフブレン（旭化成）、ソルブレン T、アサブレン T（日本エラストマー）、クリアレン（電気化学）、JSR、SBR（日本合成ゴム）等。

【0248】また上記スチレン系熱可塑性エラストマーの代わりに、あるいはスチレン系熱可塑性エラストマーとともに、上記スチレン系熱可塑性エラストマーを変性させたものを用いてもよい。スチレン系熱可塑性エラストマーを変性させるにはどのような方法を用いてもよいが、例えば不飽和カルボン酸またはその誘導体を変性剤として変性させることができる。

【0249】不飽和カルボン酸、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、エンドービスクロ〔2, 2, 1〕-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸（エンディック酸）、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸等の不飽和モノあるいはジカルボン酸、またはその誘導体、例えば酸、ハライド、アミド、イミド、無水物、エステル等が挙げられる。誘導体の具体例としては、塩化マレニル、マレイミド、無水マレイン酸、エンディック酸無水物、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、無水シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル等が挙げられる。

【0250】これら変性剤は単独で、あるいは2種以上併用することもできる。上記変性剤としての不飽和カルボン酸またはその誘導体の含有量はスチレン系熱可塑性エラストマーの種類によっても異なり一概には言えないが、一般にはスチレン系熱可塑性エラストマーに対して略0.1～15重量%程度、好ましくは略0.1～10重量%の任意の量である。変性スチレン系熱可塑性エラストマーは、上記の原料スチレン系熱可塑性エラストマーと不飽和カルボン酸またはその誘導体を溶液法または溶液混練法等の既知の変性法を利用して共重合することにより得ることができる。

【0251】以下に各種の相溶化剤の代表例を示す。相溶化剤とは、同種でも特性の異なる熱可塑性樹脂、リサイクル熱可塑性樹脂とバージン熱可塑性樹脂、遮光性樹脂を高濃度に配合したマスターバッチ熱可塑性樹脂と希釈用熱可塑性樹脂又はこれらを組み合わせた樹脂のように、単一の熱可塑性樹脂にはない新しい性質、性能を発現しようとする際、相溶化を達成できる物質である。本発明の写真感光材料用射出成形品中への相溶化剤の配合量は、0.5～45重量%が好ましく、1～40重量%がより好ましく、2～35重量%が特に好ましく、4～30重量%が最も好ましい。

【0252】なお、これら相溶化剤の配合量が0.5重量%未満であると、物理強度の向上、外観の向上及び相容性の向上を効果的に達成することができない。また、配合量が45重量%を越えると剛性が不十分になったり、写真感光材料に悪影響を及ぼす恐れがあり、また、高価であるためコストが高くなり、経済的に実用化困難になるものである。

【0253】相溶化剤には、非反応型相溶化剤と反応型相溶化剤とがある。相溶化剤の具体的な代表例を以下に示す。

〔非反応型相溶化剤の代表例〕

スチレン・エチレン・ブタジエンブロック共重合体樹脂
ポリエチレン・ポリスチレングラフト共重合体樹脂
ポリエチレン・ポリメチルメタクリレートグラフト共重合体樹脂
ポリエチレン・ポリメチルメタクリレートブロック共重

合体樹脂

エチレン・プロピレン・ジエン共重合体樹脂

エチレン・プロピレン共重合体樹脂

ポリスチレン・低密度ホモポリエチレングラフト共重合体樹脂

ポリスチレン・高密度ホモポリエチレングラフト共重合体樹脂

水添スチレン・ブタジエン共重合体樹脂

スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン共重合体樹脂

スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体樹脂

塩素化ポリエチレン樹脂

ポリプロピレン・ポリアミドグラフト共重合体樹脂

ポリプロピレン・エチレン・プロピレン・ジエン共重合体樹脂

ポリスチレン・ポリアクリル酸エチルグラフト共重合体樹脂

ポリスチレン・ポリブタジエングラフト共重合体樹脂

ポリスチレン・ポリメチルメタクリレートブロック共重合体樹脂等

【0254】〔反応型相溶化剤の代表例〕

無水マレイン酸化エチレン・プロピレン共重合体樹脂

無水マレイン酸化スチレングラフト共重合体樹脂

無水マレイン酸化スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体樹脂

無水マレイン酸化スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン共重合体樹脂

エチレン・グリシジルメタクリレート共重合体樹脂

エチレン・グリシジルメタクリレート・スチレングラフト共重合体樹脂

エチレン・グリシジルメタクリレート・メチルメタクリレートグラフト共重合体樹脂

無水マレイン酸グラフトポリプロピレン共重合体樹脂等

【0255】内外の市販相溶化剤の代表例を示す。

Kroton G（組成：水添SBS、水添SEBS及びマレイン化物、Shell）

Royal tuf（組成：EPDM・スチレングラフト共重合体樹脂、マレイン化EPDM、EPDM・アクリロニトリル共重合体樹脂、Uniroyal）

Modiper（モディパー）（組成：各種2種の樹脂のブロック又はグラフト共重合体樹脂、日本油脂）

Paraloid（組成：マレイン化EPDM、コア・シェルタイプのブロック共重合体樹脂、Rohm and Haas）

Reseda（レゼダ）（組成：スチレン・メチルメタクリレートグラフト共重合体樹脂、東亜合成）

ボンドファースト（組成：エチレン・メタクリル酸グリニジル共重合体樹脂、住友化学）

EXXelor（組成：マレイン化EPDM、EXxon Chem）

タフテック(組成:SBS、SEBSとそのマレイン化物、旭化成)

Bennet(組成:EVA・EPDM・ポリオレフィングラフト共重合体樹脂、High Tech Plastics)

Dylark(組成:スチレン・無水マレイン酸共重合体樹脂、ARCO)

レクスパール(組成:エチレン・メタクリル酸グリシジル共重合体樹脂、日本石油化学)

VMX(組成:EVA50部にスチレン50部を含浸重合、三菱油化)

(SBS/スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体樹脂の略号)

SEBS/スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン共重合体樹脂の略号

EPDM/エチレンプロピレン・ジエン共重合体樹脂の略号

EVA/エチレン・酢酸ビニル共重合体樹脂の略号)

【0256】なお、上述したような相溶化剤と併用する熱可塑性樹脂のメルトフローレートは、ショートショッ

ト発生防止、ウェルドライン発生防止、外観向上、成形サイクル短縮、射出成形品の寸法安定性確保の点から3～100g/10分、好ましくは5～80g/10分、特に好ましくは10～60g/10分、最も好ましくは15～50g/10分である。このメルトフローレートの測定条件は樹脂の種類により異なっており、主な測定条件を表7に示す。

【0257】特に熱容量がポリスチレン樹脂の2倍前後と大きいポリオレフィン樹脂の場合は分子量分布が1.1～2.0、好ましくは1.3～1.5、より好ましくは1.5～1.2、特に好ましくは1.8～1.0、最も好ましくは2.0～8の場合でも、上記優れた性能を確保する為にASTMD-1238のE条件で測定したMFRが大きな熱可塑性樹脂を用いることが好ましく、MFRは5～100g/10分、好ましくは10～80g/10分、より好ましくは12～70g/10分、特に好ましくは15～60g/10分、最も好ましくは17～50g/10分である。

【0258】

【表7】

樹脂の種類	ASTM D 1238-88 の測定条件	温 度 (°C)	ピストン 荷重(kg)
ホモポリエチレン樹脂	ASTM D 1238-88 E条件	190	2.16
エチレン共重合体樹脂 (エチレン- α - オレフィン共重合体樹脂)	ASTM D 1238-88 E条件	190	2.16
熱可塑性樹脂エラストマー	ASTM D 1238-88 E条件	230	2.16
ホモポリプロピレン樹脂	ASTM D 1238-88 L条件	230	2.16
プロピレン共重合体樹脂 (プロピレン- α -オレフィン共重合体樹脂等)	ASTM D 1238-88 L条件	230	2.16
ホモポリスチレン樹脂	ASTM D 1238-88 G条件	200	5
スチレン共重合体樹脂 (スチレン-ゴム 共重合体樹脂、ゴム含有ポリスチレン 樹脂、ABS樹脂、AS樹脂等)	ASTM D 1238-88 G条件	200	5
ポリアセタール樹脂 (ポリオキシメチ レン系樹脂等)	ASTM D 1238-88 E条件	190	2.16
アクリル樹脂	ASTM D 1238-88 H条件	230	1.2
ポリアミド樹脂 (ナイロン6、ナイロ ン12、ナイロン66等)	ASTM D 1238-88 R条件	235	2.16
ポリカーボネート樹脂	ASTM D 1238-88 O条件	300	1.2
ポリエステル樹脂	ASTM D 1238-88 T条件	250	2.16
ポリフェニルスルファイド樹脂 (PP S)	ASTM D 1238-88 X条件	315	5.0
ポリフッ化エチレン樹脂	ASTM D 1238-88 J条件	265	12.5

【0259】ホモポリエチレン樹脂及びエチレン- α -
オレフィン共重合体樹脂もしくはこれらのいずれか一方
の樹脂の場合は、柔軟性、容器本体との嵌合密閉性を必

須とする写真フィルムカートリッジ用容器キャップに用
いる場合の密度は0.85~0.940g/cm³、好
ましくは0.89~0.935g/cm³、特に好まし

くは $0.90 \sim 0.930 \text{ g/cm}^3$ 、最も好ましくは $0.91 \sim 0.928 \text{ g/cm}^3$ である。

【0260】また、パーキンエルマー社製DSCを用い、室温より $10^\circ\text{C}/10$ 分の昇温速度で 200°C まで加熱後、その温度で2分間保持し、次に $10^\circ\text{C}/$ 分の降温速度で 40°C まで冷却後、その温度で2分間保持し、引き続き $10^\circ\text{C}/$ 分の昇温速度で 200°C 迄加熱した時観察される単独あるいは複数の吸熱ピークの内、最も吸熱量の大きなピークのピーク位置を与える温度（以後融点と表示する）が 90°C 以上、好ましくは 100°C 以上、特に好ましくは 105° 以上、最も好ましくは 110°C 以上である。

【0261】然し、剛度や耐熱性、耐摩耗性、耐油性、耐溶剤性を必要とする用途の場合（例えば写真フィルムカートリッジ用容器本体、APS用の樹脂製写真フィルムカートリッジ等の射出成形品に用いるポリエチレン系樹脂（ホモポリエチレン樹脂、エチレン- α オレフィン共重合体樹脂）の密度は $0.941 \sim 0.985 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $0.945 \sim 0.980 \text{ g/cm}^3$ 、特に好ましくは $0.947 \sim 0.978 \text{ g/cm}^3$ 、最も好ましくは $0.950 \sim 0.975 \text{ g/cm}^3$ である。DSCにより測定した融点は耐熱性確保の点から 110°C 以上、好ましくは 115°C 以上、特に好ましくは 120°C 以上、最も好ましくは 125°C 以上である。

【0262】一方、ポリオレフィン系樹脂の分子量分布（数平均分子量/数平均分子量）は、物理強度確保と成形性確保のバランスの点で $1.1 \sim 2.0$ 、好ましくは $1.3 \sim 1.5$ 、特に好ましくは $1.5 \sim 1.2$ であり、最も好ましくは $1.8 \sim 1.0$ である。有機造核剤の添加効果は、分子量分布が小さい程発揮されることが今回判明した。

【0263】従って有機造核剤を含有する場合は分子量分布は $1.1 \sim 1.0$ 、好ましくは $1.3 \sim 0.8$ 、特に好ましくは $1.5 \sim 0.6$ 、最も好ましくは $1.8 \sim 0.5$ である。ここで分子量分布は、GPC法により重量平均分子量（ $M'w$ ）/数平均分子量（ $M'n$ ）で表される測定された分子量より求める。分子量分布が 1.1 未満では物理強度は非常に優れ、寸法精度が優れる。しかし、射出成形性が悪化すると共に重合製造が困難で高価になる。分子量分布が 2.0 を越えるとこの逆になりいずれも実用化困難である。

【0264】なお、分子量分布とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法（以後、GPC法と表示する）で測定した重量平均分子量（以後 $M'w$ と表示する）と数平均分子量（以後 $M'n$ と表示する）の比で $M'w/M'n$ のことを言う。測定は具体的には、例えば、ウォーターズ社製150-C（カラム；東ソー社製GMH-XLHT $8\text{mm}\phi \times 30\text{m} \times 3$ 本、溶媒；1, 2, 4-トリクロロベンゼン、温度； 135°C 、流量； $1.0\text{ml}/\text{分}$ ）を用いて行った。GPC法により

$M'w$ や $M'n$ を測定し、 $M'w/M'n$ を算出した値を分子量分布と言う。

【0265】本発明のポリオレフィン系樹脂組成物に、上記のジベンジリデンソルビトール化合物を含ませることにより、物理強度、表面強度、表面硬度、剛性、耐ブリードアウト性、無臭性、透明性、写真性、射出成形性、寸法精度、耐摩耗性等の優れた写真感光材料用射出成形品を提供することができる。

【0266】本発明の好ましい有機造核剤を含むポリオレフィン系樹脂組成物が上記の優れた効果を奏する理由は必ずしも明らかでないが、従来のジベンジリデンソルビトールの製造原料であるベンズアルデヒド及び上記のジベンジリデンソルビトール誘導体の製造原料であるp置換ベンズアルデヒド等のベンズアルデヒド誘導体には臭気があって、共に精製後も不可避免的にジベンジリデンソルビトール（誘導体）に微量残留して本発明の写真感光材料用射出成形品の異臭の原因となること、及びジベンジリデンソルビトール化合物が射出成形時の加熱により若干分解を起こして異臭の原因となることが考えられる。

【0267】これらのアルデヒド化合物は異臭だけでなく、写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼす（カブリ、感度異常、発色異常、階調異常の発生）ので、これを防止するのに各種酸化防止剤や脂肪酸金属塩やハイドロタルサイト類化合物と併用することが好ましい。

【0268】各種の有機造核剤は、単独で用いても各種の無機造核剤との併用、有機造核剤の2種以上を併用することもできる。また、有機造核剤及び無機造核剤、もしくはこれらの一方の表面を各種の脂肪酸、脂肪酸化合物やシリコン等の滑剤、カップリング剤、可塑剤、界面活性剤等の前記各種の遮光性物質の表面被覆剤等を含む分散剤や湿潤剤等で被覆することができる。特に好ましいのは高級脂肪酸と高級脂肪酸化合物（好ましいのは高級脂肪酸金属塩）と可塑剤の1種以上で表面被覆したジベンジリデンソルビトール化合物である。

【0269】無機造核剤の代表的なものとしては、例えば、タルク、クレー、マイカ、モンモリロナイト、ベントナイト等の粘度類、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化バリウム、等の無機塩、酸化ナトリウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、アルミナ、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛等の金属塩化合物等が挙げられる。

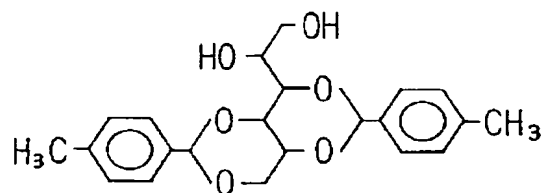
【0270】これらの有機造核剤や無機造核剤の配合量は、樹脂組成物中に $0.01 \sim 5$ 重量%、好ましくは $0.3 \sim 3.5$ 重量%、特に好ましくは $0.06 \sim 2$ 重量%、最も好ましくは $0.1 \sim 1$ 重量%である。配合量

が0.01重量%よりも少ないと剛性、生産性、耐熱性、及び硬度などの向上がみられない。一方、その配合量を5重量%より多くしても、剛性などがそれ以上向上せず、ブリードアウトや着色故障の発生が多くなり、かつ、材料費増となるだけである。

【0271】これら造核剤の中で悪臭もなく、アルデヒド化合物の発生が少なく写真感光材料の写真性に悪影響を与えず、造核効果が最も高く、成形サイクルを最も短縮可能であり、射出成形故障の発生を最も減少できる等、種々の効果を発揮する点から化5に示される化学式で表されるソルビトール誘導体が好ましく挙げられる。

【0272】

【化5】



【0273】1,3-2,4-ジ(4-メチルベンジリデン)ソルビトールと、ビス(パラ-メチルベンジリデン)ソルビトール、及びビス(パラ-エチルベンジリデン)ソルビトールが最も好ましい。市販品としては、例えば、新日本理化学株式会社製のゲルオールMD(商品名)とゲルオールDH(商品名)及び三井東圧化学株式会社製のNC4(商品名)等がある。これらの最も好ましいソルビトール誘導体の分子量は350~500、融点は180~270℃である。融点が180℃未満では熱劣化により熱分解を起こしやすく、写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼすアルデヒド化合物が発生し、悪臭や射出成形時の発煙等の問題がおきる。一方、融点が270℃を越えると造核効果を発揮させるために樹脂温度を高くする必要があり、樹脂や添加剤の熱劣化が大きくなる。

【0274】本発明における写真感光材料用射出成形品中には、ブロッキング防止剤を好ましく添加することができる。ポリオレフィン樹脂、特にエチレンを含む共重合体樹脂、粘着性があるためにブロッキングを起こしやすい。そのために、ポリオレフィン樹脂製射出成形品ど

うし間でブロッキングが発生し、搬送が困難になったり、静電気が発生し写真感光材料にスタチックマーク故障を発生させたりする。

【0275】このようにブロッキングが発生すると、写真感光材料用射出成形品の製造、及びその後の加工包装における作業性を損なうのみならず、その写真感光材料用射出成形品を使用して写真感光材料包装体を製造しようとする、写真感光材料と写真感光材料用射出成形品とのブロッキングを起こし、写真感光層を損なったり、スタチックマークが発生したり、写真感光材料の挿入性が悪化したり、写真フィルムの巻き戻しが困難になったりする。

【0276】このため、本発明においては、写真感光材料用射出成形品中に、ブロッキング防止作用のある遮光性物質と写真感光材料との滑性向上とブロッキング防止効果の大きい滑剤、及びブロッキング防止剤とを含有させてこれらの様々なトラブルを防止することが好ましい。

【0277】特にブロッキング防止効果が大きくて写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼすことのない、本発明において使用可能なブロッキング防止剤の代表的な例としては、非晶質ゼオライト、微粉末のシリカ、天然または合成の二酸化珪素、クレー、炭酸カルシウム、天然または合成のゼオライト、非晶質化したアルミノ珪酸塩、無水非晶質アルミノシリケート、チタンホワイト(二酸化チタン)、ケイソウ土、非晶質アルミノシリケートと微細な不定形シリカとの混合物、ゼオライト粒子上に微細な炭酸カルシウムを沈積させた複合微粉末、金属置換型結晶性アルミノ珪酸塩、金属置換A型ゼオライト、アスベスト、珪酸ゲル、珪酸アルミニウム、ヒドロキシソードライト、カオリナイト、タルク、酸化マグネシウム、繊維状マグネシウムオキシサルフェート(塩基性硫酸マグネシウム)、合成珪酸アルミニウムマグネシウム、弗化リチウム等を挙げることができる。

【0278】次に、代表的なブロッキング防止剤の平均的な粒径を、表8に示す。

【0279】

【表8】

ブ ロ ッ キ ン グ 防 止 剤	平均粒径 (μm)
合成ゼオライト A, P, X, Y	0.5~20
ヒドロキシソーダライト	0.5~20
超微粉末合成シリカ (熱分解シリカ)	0.005 ~0.05
天然ケイソウ土	1~10
微粉末弗石族鉱物	0.1~10
繊維状マグネシウムオキシサルフェート	1以下
微粉末合成シリカ	0.05~2
一般的な合成シリカ	2~10
無水非晶質アルミノシリケート	0.3~6
硅酸ゲル (サイロイド)	0.005 ~0.05
球状シリカ	0.01~1
炭酸カルシウム	0.05~5

【0280】本発明の写真感光材料用射出成形品においては、完全な遮光性を確保するために写真感光材料用射出成形品に、以下に挙げる遮光性物質の分散剤を含有させることが好ましい。

【0281】本発明において、感光材料の写真性に悪影響を及ぼすことのない、好ましい遮光性物質の分散剤の代表的なものとしては、重量平均分子量が5000~50000の低分子量スチレン系重合体類、重量平均分子量が500~20000のポリエチレンワックス、またはポリプロピレンワックス、及びこれらの誘導体類、脂肪酸金属塩、エチレンビスアמיד類などが挙げられる。

【0282】また、好ましい遮光性物質の分散剤の内、市販されている商品の代表的なものとして、以下のものが挙げられる。

(1) 重量平均分子量が5000~50000の低分子量スチレン系重合体類としては「ハイマーSB」、
「レジットS」(三洋化成工業株式会社製)
「エラスチレン」、
「ビコラスチックD」(シェル化学株式会社製)

(2) 重量平均分子量が500~20000のポリエチレンワックス、またはポリプロピレンワックス、及びこれらの誘導体類、(これらをマレイン酸、アクリル

酸、無水マレイン酸等の不飽和酸、或いは不飽和酸無水物で変性したもの、または、これらの金属塩や酸化処理を行ったもの)としては「ACポリエチレン」(アランドケミカル社製)

「ハイワックス」(三井石油化学工業株式会社製)
(3) 脂肪酸金属塩やエチレンビスアמיד類としては「アーモスリップEBS」(ライオン・アクゾ製)
「エレクトロストリッパー(TS-2B, TS-3B, TS-7B等)」(花王石鹼株式会社製)

【0283】本発明の写真感光材料用射出成形品には、印刷適性(外観や見栄え)を良好にするために、光反射性遮光性物質を含むことが好ましい。このような光反射性遮光性物質の具体例を、表9に示す。

【0284】

【表9】

光反射性遮光性物質	一般的な構造式
二酸化チタン	TiO_2
硫化亜鉛	ZnS
亜鉛華（酸化亜鉛）	ZnO
硫酸バリウム	BaSO_4
鉛白（酸化鉛）	PbO
リトポン	$\text{ZnS} + \text{BaSO}_4$
炭酸カルシウム	CaCO_3
タルク（滑石）	$\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
硅酸マグネシウム	Mg_2SiO_4
硅酸アルミニウム	Al_2SiO_5
硫酸カルシウム	CaSO_4
酸化ジルコニウム	ZrO_2
マイカ（雲母）	—————
クレー	—————

【0285】これらの光反射性遮光性物質はいずれも白色顔料であり、中でも屈折率が2.0以上である亜鉛華（酸化亜鉛）、硫化亜鉛、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、リトポンが好ましい。屈折率が2.5以上である二酸化チタンは特に好ましい。これは、屈折率の大きいほど白色顔料で散乱される光の量が多いからである。

【0286】二酸化チタンの平均粒子径は、0.01～1.0 μm 、好ましくは0.05～0.8 μm 、より好ましくは0.10～0.6 μm 、最も好ましくは0.15～0.40 μm である。平均粒子径が0.01 μm 未満の微粉末のものは高価であり、かつ凝集しやすく、ミクログリットも発生しやすくなり実用上問題がある。一方、平均粒子径が1.0 μm を越えると可視光を散乱させる効果が小さくなり、かつ、表面の凹凸が大きくなり、好ましくない。

【0287】黄色顔料として好ましいものは、チタンイエロー、クロムイエロー、カドミウムイエロー、オイルイエロー、クロモフタルイエローGR、キノフタロン、ベンジジンイエロー等が挙げられる。

【0288】銀色顔料としては、アルミニウム粉末、アルミニウムペースト、合成真珠粉末等が挙げられる。写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼすことが殆どなく、安価で遮光能力の大きい点で、アルミニウム粉末とアルミニウムペーストが好ましく、特に脂肪酸、脂肪酸化合物、及び界面活性剤の1つ以上が0.01～5重量%、酸化防止剤が0.01～2重量%、シリカ、二酸化チタン、及び炭酸カルシウムの1種以上が0.01～40重量%と、アルミニウム粉末、アルミニウムペーストの1種以上が0.1～30重量%とを含む光反射性の遮光性樹脂組成物を用いた光反射性の写真感光材料用射出成形品が好ましい。（但し、全部の合計は100重量部である。）

【0289】本発明の写真感光材料用射出成形品に含有させることが好ましい帯電防止性を確保するための界面活性剤系の帯電防止写真感光材料の代表例を以下に示す。

〔ノニオン系〕（＝非イオン系）

(1) アルキルアミン誘導体；T-B103（松本油脂）、T-B104（松本油脂）

アルキルアミド型

3級アミン（ラウリルアミン）；アーモスタット400（ライオン油脂）

N,N-ビス（2-ヒドロキシエチルコホアミン）；アーモスタット410（ライオン油脂）

3級アミン；ANTISTATIC273C、273、273E（Fine Org. Chem）

N-hydroxyhexadecyl-di-ethanol-amine；Belg. P. 654, 049

N-hydroxyoctadecyl-di-ethanol-amine；（National Dist.）

【0290】(2) 脂肪酸アミド誘導体；TB-115（松下油脂）、エレガンP100（日本油脂）、エリークSM-2（吉村油化学）

ヒドロキステエリン酸アミド

シュウ酸-N,N'-ジステアリルアミドブチルエステル；ヘキスト

ポリオキシエチレンアルキルアミド

【0291】(3) エーテル型

ポリオキシエチレンアルキルエーテル

$\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$

ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル

特殊非イオン型；レジスタット104、PE100、116～118（第一工業製薬）、レジスタットPE132、139、エレガンE115、ケミスタット113（第一工業製薬）、ケミスタット1005（日本油脂）、エリークBM-1（吉村油化学）、エレクトロストリッパー〔TS-2B、TS-2PA、TS-3B、TS-5、TS-6B、TS-7B、TS-8B、TS-9B、HS-12N、EA〕（花王石鹸）

【0292】(4) 多価アルコールエステル型
 グリセリン脂肪酸エステル；ステアリン酸もしくはヒドロキシステアリン酸等のモノ、ジ、又はトリグリセリド、モノグリ（日本樟脳）、TB-123（松本油脂）、レジスタット113（第一工業製薬）
 ゴルビタン脂肪酸エステル
 特殊エステル；エリークBS-1（吉村油化学）
 1-ヒドロキシエチル-2-オデシルグリオキサゾリン；ブリティシュ・セロファン

【0293】〔アニオン系〕
 (1) スルホン酸類；
 アルキルスルホネート
 RSO_3Na
 アルキルベンゼンスルホネート
 アルキルサンフェート
 ROSO_3Na

【0294】(2) リン酸エステル型；
 アルキルホスフェート

【0295】〔カチオン系〕
 (1) アミド型カチオン；レジスタットPE300、401、402、406、411（第一工業製薬）

【0296】(2) 4級アンモニウム塩；
 第4級アンモニウムクロライド
 第4級アンモニウムサルフェート
 第4級アンモニウムナイトレート
 カチミンCSM-9（吉村油化学）、CATANAC609（アメリカン・シアナミド）、デンノ314C（丸菱油化）、アーモスタット300（ライオン油脂）、100V（アーマー）、エレクトロストリッパーES（花王石鹼）、ケミスタット2009（日本油脂）
 $\text{Stearamido propyl-dimethyl-}\beta\text{-hydroxyethyl ammonium nitrate}$ ；CATANAC・SN（アメリカン・シアナミド）

【0297】〔両性イオン系〕
 (1) アルキルベタイン型；
 【0298】(2) イミダゾリン型；レオスタット53、532（ライオン油脂）、AMS 53、ライオン油脂）、AMS303、313（ライオン油脂）
 アルキルイミダゾリン型

【0299】(3) 金属塩型；AMS 576（ライオン油脂）
 レオスタット826、923（ライオン油脂）
 $(\text{RNR}'\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{COO})_2\text{Mg}$
 $\{\text{R}\geq\text{C}, \text{R}'=\text{H}\text{又は}(\text{CH}_2)_m\text{COO}-\}$ （ライオン油脂）
 $\text{R}=\text{C}_3\sim\text{C}_8$ 炭化水素、A=酸素又はイミノ基、M=有機アミン又は金属

【0300】(4) アルキルアラニン型；
 【0301】〔その他〕；レジスタット204、205（第一工業製薬）、エレガン2E：100E（日本油

脂）、ケミスタット1002、1003、2010（日本油脂）、エリーク51（吉村油化学）、ALROMIME RV-100（ガイギー）、また、プラスチックデータハンドブック（KK工業調査会1984年4月5日発行）の776～778ページに開示された各種界面活性剤系帯電防止剤等から写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼさない種類や添加量を選択して用いることが可能である。

【0302】以上の界面活性剤系帯電防止剤の中では、写真性、及び人身に与える悪影響が小さく、スタッチマーク防止効果が大きい、非イオン系界面活性剤の帯電防止剤が特に好ましい。以上のような界面活性剤の帯電防止剤の写真感光材料用射出成形品中の含有量は0.01～5重量%が好ましく、0.05～4重量%がより好ましく、0.1～3重量%が特に好ましく、0.2～2重量%が最も好ましい。

【0303】本発明の写真感光材料用射出成形品中に含有されることが好ましい消臭剤、芳香剤の代表例を以下に説明する。

【0304】消臭剤としては、有機カルボン酸、有機カルボン酸と亜鉛化合物との混合物、及び有機カルボン酸と亜鉛化合物とアルミニウム化合物との混合物等がある。

【0305】有機カルボン酸としては、脂肪族ポリカルボン酸、芳香族ポリカルボン酸及びこれら脂肪族、芳香族ポリカルボン酸と多価アルコール化合物との反応生成物で末端がカルボキシル基の酸性ポリエステル化合物等がある。

【0306】脂肪族ポリカルボン酸としては、ジエウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、フマル酸、メチルフマル酸、マレイン酸、メチルマレイン酸、イタコン酸、アセチレン酸、リンゴ酸、メチルリンゴ酸、クエン酸、イソクエン酸、メサコン酸、シトラコン酸等のジ又はトリカルボン酸又はそれらの塩等があり、特に好ましいものはクエン酸、フマル酸またはその塩である。

【0307】芳香族ポリカルボン酸としては、例えば、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゼンヘキサトリカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、ナフタレントリカルボン酸、ナフタレンテトラカルボン酸、アゾベンゼンテトラカルボン酸等の芳香族カルボン酸又はそれらの無水化合物等があり、特に好ましいのはベンゼントリカルボン酸とトリメリット酸である。

【0308】末端がカルボキシル基の酸性ポリエステル化合物としては、フタル酸等のポリカルボン酸とエチレングリコール、ジエチレングリコール等の多価アルコールとが反応した末端カルボキシル基のポリエステル、ポリカルボン酸で変性した酸性セルロース誘導体等がある。有機カルボン酸と混合して併用される亜鉛化合物としては、酸化亜鉛、塩化亜鉛、硫酸亜鉛、リン酸亜鉛、

炭酸亜鉛類の無機亜鉛塩及びクエン酸亜鉛、フマル酸亜鉛類等の有機亜鉛等がある。

【0309】芳香剤は、ライラック花製油、ジャスミン、アビエス油、シナモン油、ラベンダー油、レモン油等の天然香気成分、ゲラニオール、オイゲノール、*n*-オクチルアルコール、カルビトール、シス-シヤスモン、レモンテルペン、メントン、サリチル酸メチル、メチルフェニルカルビノール、トリエチルサイトレート、安息香酸ベンジル、シトラール、*d*-リネモン、ゲラニオール、エチルシナメイト、オクタノール、ベンジルベンゾエート、アルキレングリコール、サリチル酸ベンジル、リナロール、バニリン、クマリン、メチルナフチルケトン、ローズフェノン等の合成芳香気成分をマイクロカプセルの微粒子化やサイクロデキストリン、マルトシルサイクロデキストリン、シクロデキストリン、ゼオライト、デンプン、タルク等に包接して用いる。

【0310】本発明の写真感光材料用射出成形品では、太陽光下に放置されたり、長期間写真感光材料の品質を良好に確保することを必須とされるので、酸化防止剤やラジカル捕獲剤や酸化防止相乗効果剤や老化防止剤と同様、シングルサイト触媒を用いて重合製造した分子量分布が1.1～5.0の各種ポリオレフィン樹脂やホモポリスチレン樹脂やゴム含有芳香族ビニル樹脂等の熱可塑性樹脂の光劣化を防止する紫外線吸収剤を用いることが好ましい。本発明の写真感光材料用射出成形品に用いることのできる紫外線吸収剤の代表例を以下に示す。

【0311】(1) サリチル酸紫外線吸収剤
主要なものは次の通り。

Phenylsalicylate

p-*t*-Butylphenylsalicylate

p-Octylphenylsalicylate

(2) ベンゾフェノン系紫外線吸収剤

主要なものは次の通り。

2,4-Dihydroxybenzophenone

2-Hydroxy-4-methoxybenzophenone

2-Hydroxy-4-octoxybenzophenone

2-Hydroxy-4-dodecyloxybenzophenone

2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenone

2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenone

2-Hydroxy-4-methoxy-5-sulfolbenzophenone

【0312】(3) ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤
主要なものは次の通り。

2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole

2-(2'-Hydroxy-5'-*t*-butylphenyl)benzotriazole

2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-*t*-butylphenyl)benzotriazole

2-(2'-Hydroxy-3'-*t*-butyl-5'-methylphenyl)-5-chlorobenzotriazole

2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-*t*-butylphenyl)-5-chlorobenzotriazole

2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-*t*-amylphenyl)benzotriazole

2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl)benzotriazole

2-[2'-Hydroxy-3'-(3",4",5",6"-tetrahydrophthalimidemethyl)-5'-methylphenyl]-benzotriazole

2,2-Methylene-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-(2H-benzotriazole-2-yl)phenol]

(4) シアノアクリレート系紫外線吸収剤

2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3'-di-phenylacrylate

Ethyl-2-cyano-3,3'-diphenylate

【0313】この紫外線吸収剤の配合量は各種ポリオレフィン樹脂やホモポリスチレン樹脂やポリアミド樹脂やゴム含有芳香族ビニル樹脂等の熱可塑性樹脂 100重量部に対して0.01重量部未満では十分な紫外線吸収効果を与えず10重量部を越えるとブリードアウトが発生し、写真感光材料の写真性能に悪影響を与えるので、0.01～10重量部の範囲とする必要がある。好ましい範囲は0.05～5重量部であり、特に好ましい範囲は0.1～3重量部である。なお、これらの紫外線吸収剤はその2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0314】本発明では、酸化防止剤やラジカル捕獲剤や酸化防止相乗効果剤と同様、各種ポリオレフィン樹脂やホモポリスチレン樹脂やゴム含有芳香族ビニル樹脂等の熱可塑性樹脂のおかれた環境（熱、日光、雨、オゾン、亜硫酸ガス等）及び時間の経過によって外観（色、つや、ひび割れ等）、物理強度等が悪化する老化現象を防止する老化防止剤を用いることが好ましい。

【0315】この様な老化防止剤の代表例はものを以下に示す。

① フェニル-β-ナフチルアミンなどのナフチルアミン系

② N-N'-ジフェニルエチレンジアミンなどのジフェニルアミン系

③ N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミンなどのp-フェニレンジアミン系

④ 6-エトキシ-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキナリンなどのヒドロキノン誘導体

⑤ 2,6-ジ-第三ブチル-4-メチルフェノールなどモノフェノール系

⑥ 2,2'-メチレン-ビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)などのポリフェノール系

⑦ 4,4'-チオビス-(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)などのチオビスフェノール系

⑧ 2-メルカプトベンズイミダゾールなど

【0316】なお、これらの老化防止剤は、それぞれの必要特性や写真性に対する影響や老化防止効果に応じて任意に配合される。

【0317】この老化防止剤の配合量は各種ポリオレフィン樹脂やゴム含有芳香族ビニル樹脂等の熱可塑性樹脂 100重量部に対して0.01重量部未満では十分な老化防止効果を与えず、10重量部を越えると、この樹脂組成物に著しいブリードアウトが発生するので、0.01～10重量部

の範囲とする必要があるが、好ましい範囲は0.05～5重量部であり、特に好ましい範囲は0.1～3重量部である。

【0318】また、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、各種添加剤を添加することができる。この添加剤の詳細については改訂増補「最新顔料便覧」(昭和52年1月10日、(株)誠文堂新光社発行)や1994年版「新化学インデックス」(1993年7月23日、化学工業日報社発行)や「12394の化学商品」(1994年1月26日、化学工業日報社発行)や「プラスチック データハンドブック」(1984年4月5日、(株)工業調査会発行)や「実用プ

ラスチック用語辞典第三版」((株)プラスチック・エージ発行)等各種文献に記載された配合例(添加剤)の中から要求される特性を満足すると共に写真感光材料に悪影響(写真性やブロッキング等の物理的な故障等)を及ぼさないように種類や添加料や他の配合剤との組み合わせによる無害化反応等を利用したり、樹脂組成を検討することによりほとんどの配合剤が本発明の写真感光材料用射出成形品にも利用可能である。代表例を以下に記載するが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0319】

A. 第1分類(ニーズに対する性能別の分類)

1. 加工用助剤
 - a. 加工安定剤(酸化防止剤、熱安定剤)
(PVC安定剤)
 - b. 流動制御剤(可塑剤、滑剤)
 - c. 保形助剤(離形剤、収縮防止剤)

2. 改質配合剤

2-1 安定剤(寿命制御剤)

- a. 酸化防止剤
- b. 耐光安定剤
- c. 難燃剤
- d. 生物安定剤(Biostabilizers)
- e. 劣化修復剤

2-2 性能改質剤(物性制御剤)

- a. 耐衝撃性改良剤
(各種エラストマー、ゴム、L-LDPE樹脂等)
- b. 充填材、補強材
- c. 着色剤
- d. 可塑剤
- e. 発泡剤
- f. 架橋剤(有機酸化物)
- g. 造核剤

2-3 機能改質剤(機能付与剤)

- a. 導電剤、磁性剤
- b. 静電防止剤(帯電防止剤とも言う)
- c. 蛍光白色剤

2-4 分解促進剤

- a. 生分解
- b. 光分解
- c. 熱分解 等

【0320】

B. 第2分類(配合剤の持つ属性別の分類)

1. 粉体改質剤
 - a. 補強材/充填材
 - b. 造核剤
 - c. 加工助剤
 - d. 粉/粉特殊構造体
2. 反応改質剤
 - a. 架橋剤
 - b. マクロモノマー
 - c. 安定剤(熱、光、放射線、生物)
 - d. 分解促進剤(生物、光、熱)

3. 界面改質剤 a. カップリング剤
 b. 相溶化剤
 c. 可塑剤及び溶剤、可塑剤又は溶剤
4. 高分子改質剤 a. 加工性改良剤、性能改質剤
 b. ポリマーアロイ、ブレンド（性能改質） 等

【0321】以上のような本発明の熱可塑性樹脂組成物を用いて射出成形する時に、焼け、銀条、発泡、ウェルドライン、ショートショット等の思わぬ成形故障のトラブルの原因となるので、ISO 2053-76測定法（105度±2°C、1時間乾燥）による熱可塑性樹脂組成物中の水分量を好ましくは1.0重量%以下、より好ましくは0.7重量%以下、特に好ましくは0.5重量%以下、最も好ましくは0.3重量%以下にして使用する（加熱したり、真空にしたり、加熱真空にしたりして乾燥する）。

【0322】カーボンブラックのように吸水しやすい物質を含む熱可塑性樹脂組成物の場合は、例えば50～150°C、好ましくは55～130°C、特に好ましくは60～110°C、最も好ましくは65～100°Cで0.5～24時間、好ましくは1～20時間、特に好ましくは2～15時間、最も好ましくは3～10時間乾燥する。特にホッパードライヤー等を用いると連続作業が可能なので、作業性、経済性の点からも好ましい。特にペント式押出し機やペント式射出成形機や真空加熱式ホッパードライヤーを用いることが好ましい。

【0323】本発明の写真感光材料用射出成形品としては、樹脂製写真フィルムカートリッジ、（代表例はAPS用）写真ディスクフィルム用カートリッジ、インスタントフィルムユニット、レンズ付きフィルムユニット、写真フィルム用スプール、遮光容器、写真フィルム用カートリッジ、シート状又はロール状写真感光材料の明室装填用遮光マガジン、巻芯、写真フィルムカートリッジ、インスタントフィルムパック、シートフィルム用マガジン、シートフィルムパック、シートフィルムパック用ホルダー、写真フィルム撮影用カメラ、写真感光材料現像処理機、シートフィルムユニット等、完全遮光性や良好な写真性を確保することを必須とする各種の写真感光材料用射出成形品に本発明を適用できる。

【0324】本発明の写真感光材料用射出成形品の代表例を文献名とともに以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

（1）写真ディスクフィルム用カートリッジ：実開昭60-21743号公報等

（2）レンズ付きフィルムユニット：特開昭63-226643号公報、特開平8-114891号公報、特開平8-227122号公報等

【0325】（3）写真フィルム用スプール：特開平1-251030号公報、特開昭57-196218号公報、特開昭59-15049号公報、実開昭63-73742号公報、米国特許第1930144号明細書、実

開昭63-73742号公報、実開昭54-120931号公報、実開昭58-178139～178145号公報、実公昭55-31541号公報、特開昭58-203436号公報、特開昭58-82237号公報、特開昭58-82236号公報、実公昭44-16777号公報、実開昭63-73742号公報、特開昭62-240957号公報、特開昭62-284355号公報、特開平4-335638号公報、特開平8-110614号公報、特開平8-118406号公報、特開平8-201986号公報、英国特許第2,199,805号公開明細書等

【0326】（4）写真フィルム（APS等）用カートリッジ：特開昭54-111822号公報、特公昭45-6991号公報、特公昭55-21089号公報、特開昭50-33831号公報、特開昭56-87039号公報、実開昭55-97738号公報、特開平1-312538号公報、特開昭57-190948号公報、特開平4-273240号公報、特開平4-320258号公報、特開平4-335344号公報、特開平4-335639号公報、特開平4-343353号公報、特開平4-349454号公報、特開平8-122976号公報、特開平8-179469号公報、特開平8-179470号公報、特開平8-179471号公報、特開平8-179472号公報、米国特許第4,846,418号明細書、米国特許第4,848,693号明細書、米国特許第4,887,776号明細書等

【0327】（5）写真フィルムカートリッジ用容器：特開昭61-250639号公報、特開昭61-73947号公報、実開昭60-153451号公報、USP 4,801,011号明細書、特開昭63-121047号公報、特開昭62-291639号公報、実開平1-113235号公報、実開平1-152337号公報、実公平2-33236号公報、実公平3-48581号公報、特公平2-38939号公報、米国特許第4,639,386号明細書、米国特許第4,801,011号明細書、米国特許第4,979,351号明細書、欧州特許第237,062号公開明細書、欧州特許第280,065号公開明細書、欧州特許第298,375号公開明細書等

【0328】（6）巻芯、带状感光材料用コア、リール：実開昭60-107848号公報、米国特許第4,809,923号明細書、英国特許第2,033,873号公告明細書等

（7）シートフィルムパック、シートフィルムパックホルダ及びシートフィルムユニット：特開平5-3413

79号公報、特開平8-110568号公報、特開平8-110569号公報、特開平8-201982号公報、特開平8-201983号公報、特開平8-201984号公報、特開平8-262557号公報、特開平8-262558号公報、特開平8-110570号公報等

【0329】(8) 写真フィルムカートリッジ：実公昭56-16610号公報、実開平2-24846号公報、実開平2-29041号公報、実公昭60-120448号公報、特開平1-312537号公報等

(9) 写真フィルムケース：米国特許第4, 779, 756号明細書、実開昭54-100617号公報、実開昭64-32343号公報、実開平1-94258号公報、実開平2-56139号公報、欧州特許第242, 905号公開明細書、特公平2-54934号公報等

【0330】(10) インスタントフィルムパック：実開昭61-41248号公報、特開昭50-33831号公報、特開昭57-19048号公報、特開昭62-240961号公報、特開平1-312538号公報、特公昭57-190948号公報、特開平1-312538号公報、特開平7-159931号公報、特開平7-159932号公報、特開平7-159933号公報、実開昭55-97738号公報、米国特許第4, 834, 306号明細書、米国特許第4, 846, 418号明細書、米国特許第4, 887, 776号明細書等

【0331】(11) 樹脂製写真フィルムカートリッジ (APS等)：特開昭50-33831号公報、特開昭57-190948号公報、特開平1-312538号公報、特公昭45-6991号公報、特公昭55-21089号公報、実開昭55-97738号公報、米国特許第4, 834, 306号明細書、米国特許第4, 846, 418号明細書、米国特許第4, 887, 776号明細書等

【0332】また、本発明の写真感光材料用射出成形品が適用可能な写真感光材料を以下に示す。

【0333】(1) ハロゲン化銀写真感光材料 (印刷用フィルム、カラー又は白黒印画紙、カラー又は白黒ネガフィルム、印画紙マスター紙、拡散転写 (DTR) 感光材料、電算写植フィルム及び電算写植ペーパー、マイクロフィルム、カラー又は白黒ポジフィルム、映画用フィルム、自己現像型写真感光材料、直接ポジ型フィルム及びペーパー等)

【0334】(2) 熱現像感光材料 (熱現像カラー感光材料、熱現像白黒感光材料 (例えば特公昭43-4921号公報、同43-4924号公報、「写真光学の基礎」銀塩写真編 (1879年コロナ社刊行) の553～555頁及びリサーチ・ディスクロージャー誌 1978年6月号9～15頁 (RD-17029) 等に記載されているもの。更に、特開昭59-12431号公報、同60-2950号公報、同61-52343号公報や

米国特許第4, 584, 267号明細書に記載されている転写方式の熱現像カラー感光材料等))

【0335】(3) 感光・感熱性記録材料 (特開平3-72358号公報等に記載されているフォトサーモグラフィ (感光・感熱画像形成方法) を用いた記録材料等)

(4) ジアゾニウム写真感光材料 (4-モルフォリノベンゼンジアゾニウムマイクロフィルム、マイクロフィルム、複写用フィルム、印刷用版材等)

(5) アジド、ジアジド系写真感光材料 (パラアジドベンゾエード、4, 4'-ジアジドスチルベン等を含む感光材料、例えば複写用フィルム、印刷用版材等)

【0336】(6) キノンジアジド系写真感光材料 (オルソーキノンジアジド、オルソーナフトキノニアジド系化合物、例えばベンゾキノ (1, 2)-ジアジド (2)-4-スルホン酸フェニエーテル等を含む感光材料、例えば印刷用版材、複写用フィルム、密着用フィルム等)

(7) フォトポリマー (ビニル系モノマー等を含む感光材料、印刷用版材、密着用フィルム等)

(8) ポリビニル桂皮酸エステル系感光材料 (例えば印刷用フィルム、ICレジスト等)

【0337】

【実施例】以上、説明したような熱可塑性樹脂組成物を用いて射出成形した、本発明の写真感光材料用射出成形品の第1の実施例として、写真フィルムカートリッジを取り挙げる。図1は、写真フィルムカートリッジを示す外観斜視図であり、図2は、その分解斜視図である。写真フィルムカートリッジ10は、本出願人等から提案された「Advanced Photo System」に対応したものであり、樹脂製のカートリッジ本体13と、このカートリッジ本体13に回転自在に軸着されるスプール15と、1撮影コマに2個の割合でパーフォレーション14bが設けられ、スプール15に一端が係止されて巻き付けられる写真フィルム14とから構成される。

【0338】カートリッジ本体13は、略半円筒形状をした上ケース11と下ケース12とから構成され、これらは熱可塑性樹脂により射出成形されている。上ケース11及び下ケース12には、それぞれ突出したポート部11b, 12bが形成されており、上ケース11と下ケース12とを組み合わせたときに、ポート部11b, 12bの合わせ目に写真フィルム14を出入りさせるためのフィルム通路17が形成されている。この上・下ケース11, 12は、両者が組み合わされた後に、係合部に超音波溶着が施されて一体になる。リサイクル適性を持たせる場合には、完全遮光性を確保しながら、使用後は上、下ケース11, 12を使用前と同じ状態にすることが可能な係合のみによる組み合わせ構造とすることが好ましい。

【0339】フィルム通路17には、ここからの入光を

防止するための蓋部材18が軸着され、また、フィルム通路17の奥には、写真フィルム14の先端を分離するための分離爪19とが設けられている。蓋部材18は、両端部にそれぞれキー溝18a、18bが形成されており、カメラに装填された際にキー溝18a、18bに係合するカメラ側の開閉用駆動軸の回転によってフィルム通路17を塞ぐ閉じ位置と、写真フィルム14の出入りを許容する開き位置との間で回転される。

【0340】スプール15は、スプール軸21の両端部に一對のリップ付きのフランジ22、23を取り付け、これらフランジ22、23の外側にデータディスク24と使用表示部材25とを取り付けて構成され、スプール軸21の両端部をカートリッジ本体13の側面に露呈するように収納される。データディスク24には、このデータディスク24と相似形状をしたバーコードラベル26が貼り付けられ、使用表示部材25にはギヤ27が一体に形成されている。データディスク24および使用表示部材25は、スプール軸21と一体に回転するように取り付けられる。

【0341】スプール軸21には写真フィルム14の後端14aを係止するためのスリット28が形成されており、両端部にカギ穴状のキー溝29a、29bが設けられている。キー溝29a、29bには、写真フィルムカートリッジ10がカメラに装填された際にカメラ側の駆動軸に係合し、この駆動軸の回転によってスプール軸21が回転される。

【0342】一對のフランジ22、23は断面が薄肉カップ状となっており、スプール軸21に取り付けられた際に各々の開口縁部22a、23aが互いに向き合っており、これらの間に巻回される写真フィルム14の両側縁を包み込む(図3(A)参照)。開口縁部22a、23aは、スプール軸21の回転を最外周に巻回された写真フィルム14にまで伝達させるとともに、写真フィルム14の巻き緩みを防止している。

【0343】フランジ23には、所定ピッチで4個の穴31が形成されている。これらの穴31には、スプール軸21がフィルム送り出し方向(図中時計方向)に回転した際に使用表示部材25のラチェット爪32に係合する。これにより、スプール軸21の回転がフランジ23に伝達され、フランジ23がスプール軸21と一体に回転する。また、スプール軸21がフィルム巻き取り方向(図中反時計方向)に回転した際には使用表示部材25のラチェット爪32が穴31を乗り越え、スプール軸21の回転はフランジ23に伝達されない。

【0344】データディスク24に貼り付けられるバーコードラベル26には、バーコード26aが印刷されている。バーコード26aは、様々な情報、例えば収納する写真フィルム14の種類や感度等を表している。この情報は、スプール軸21がフィルム送り出し方向に回転された際に、上ケース11の一側面に形成された開口3

5を介してカメラ側に設けた読取りセンサによって読み取られ、露出値の算出や、収納された写真フィルムの露光枚数のカウント等に用いられる。

【0345】カートリッジ本体13の内部には、使用表示部材25のギヤ27と噛み合うようにスプールロック38が収納されている。このスプールロック38は、蓋部材18が閉じ位置にあるときにギヤ27に係合してスプール軸21の回転ロックを行い、不用意な写真フィルム14の送り出しを防止し、また、蓋部材18が開き位置にあるときにはギヤ27との係合を解除する。

【0346】カートリッジ本体13から写真フィルム14を送り出す際には、スプール15をフィルム送り出し方向に回転させると、写真フィルム14の先端は、分離爪19に接触して内側に巻回された部分から分離される。引続きスプール15が回転されると、分離された写真フィルム14の先端がフランジ22、23の開口縁部22a、23aの間に入り込み、厚みが薄くて柔軟性を有するフランジ22、23が写真フィルム14の両側縁によって外側に押し広げられる(図3(B)参照)。

【0347】これにより、写真フィルム14の先端は、フランジ22、23の開口縁部22a、23aによる包み込みから開放され、フィルム通路17を通してカートリッジ本体13の外部に送り出される。この際、写真フィルム14の両側縁とフランジ22、23とが常に摺接しているが、フランジ22、23の柔軟性が高いため、写真フィルム14の送り出し力によってフランジ22、23が外側に撓み、両者間の摩擦抵抗が抑えられ、写真フィルム14の送り出しが低トルクで行われる。

【0348】また、スプール15がフィルム巻き取り方向に回転するときには、フランジ22、23は、ともにスプール軸21と一体に回転することはない。したがって、写真フィルム14を巻き取る際には、フランジ22、23の開口縁部22a、23aが写真フィルム14との間で滑りを生じさせて写真フィルム14の巻き緩みを防止する。

【0349】カートリッジ本体13を構成している上ケース11、及び下ケース12は、それぞれ遮光性を有する樹脂による射出成形により製造される。この上ケース11、及び下ケース12を構成する樹脂材料は、MFR(メルトフローレート)が5.0g/10分、降伏点での引張強度が285Kg/cm²、アイゾット衝撃強度が6.7Kg・cm/cm、曲げ強度が520Kg/cm²、曲げ弾性率が25100Kg/cm²、ビカッ軟化点(5Kg荷重)が95℃、熱変形温度(18.6Kg荷重)が83℃、ロックウェル硬度(Mスケール)が42Mであり、粒子径が1.02μmのブタジエンゴムを5.3重量%含有する、耐衝撃性ポリスチレン樹脂を82.1重量%と、pHが7.7、平均粒子径が21nm、全硫黄含有量が0.4%、粒子のアスペクト比が

1. 2のファーンエスカarbonブラックを1.0重量%と、粒子のアスペクト比が30(径0.4 μ m、長さ12 μ m)のチタン酸カリ繊維を15重量%と、粘度が10000ストークスのジメチルポリシロキサンを1.5重量%と、ステアリン酸カルシウムを0.2重量%と、ステアリン酸亜鉛を0.2重量%とを少なくとも含む熱可塑性樹脂組成物により形成されている。

【0350】このような上ケース11、及び下ケース12を構成する樹脂材料に含有されるカーボンブラックは、遮光性確保のために添加されるものである。カーボンブラックの製造法による分類としては、ファーンエスカarbonブラック、チャンネル法カーボンブラック、サーマル法カーボンブラック等があるが、写真的悪作用(カブリの発生、感度低下または感度の増加等の異常、発色異常等)が少ない、あるいは遮光性の点で、平均粒子径が10~80nm、PH5~9のファーンエスカarbonブラックが好ましく、特に15~50nm、PH6~8のファーンエスカarbonブラックが好ましい。

【0351】市販品としては、例えば、三菱化学株式会社製のカーボンブラック#20(B)、#30(B)、#33(B)、#40、#40(B)、#41(B)、#44(B)、#45(B)、#50、#55、#100、#600、#2200(B)、#2400(B)、MA8、MA11、MA100等があげられる。海外の製品としては、例えばキャボット社のBlack Pearls 2、46、70、71、74、80、81、607等、Regal 300、330、400、660、991、SRF-S等、Sterling 10、S0、V、S、FT-FF、MT-FF等があげられる。さらに、アシュランド・ケミカル社のUniteel R、BB、15、102、3001、3004、3006、3007、3008、3009、3011、3012、XC-3016、XC-3017、3020等があげられるが、これらに限定されるものではない。特に、電気化学株式会社製のアセチレンカーボンブラックは高価ではあるが、写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼす硫黄成分やシアン化合物の含有量が非常に少なく、帯電防止性、分散性も優れているので、品質的には最も好ましい。

【0352】ファーンエスカarbonブラックの粒子径が10nm未満であると樹脂との混練性が悪く遮光性、物理強度が悪化する。逆に100nmを越えると分散は良くとも遮光能力が劣り、遮光性確保のためにカーボン濃度を上げると物理強度の低下、成形性の悪化を起し実用に耐えなかった。また、pHが5~9の範囲を越えるカーボンブラックの多くは、写真的に悪作用を起しやすくて使用不可であった。

【0353】写真フィルム14の写真性に悪作用を与えないようにするためには、上記カーボンブラック中の遊離硫黄分を0.1%以下、好ましくは0.05%以下、特に好ましくは0.01%以下、最も好ましくは0.005%以下とするのがよい。また、シアン化合物含有量は0.01%以下、好ましくは0.005%以下、特に好ましくは0.001%以下、最も好ましくは0.0005%以下とするのがよい。更に、アルデヒド化合物含有量は0.2%以下、好ましくは0.1%以下、特に好

ましくは0.05%以下、最も好ましくは0.01%以下とするのがよい。これらの物質は、少量でも写真性に悪影響をおよぼすので、可能な限り含有量が少ないカーボンブラックを選択する必要がある。

【0354】カーボンブラックの添加量は、遮光性確保、射出成形性、カートリッジ本体の物理強度確保の点から、0.05重量%~3.00重量%が好ましい。カーボンブラックの添加量が0.05重量%未満であると遮光性が不十分であり、3.00重量%を越えるとカートリッジ本体の物理強度が低下し、かつ吸水率が高まるために射出成形時ウエルドラインマーク、焼けマーク、銀条等が発生し、外観不良、表面強度の劣化を引き起こす。遮光性物質としては、カーボンブラック以外に鉄黒(Fe_3O_4)、グラファイト、二酸化チタン等の無機顔料、或いは有機染料を併用してもよい。

【0355】一方、カートリッジ本体13や蓋部材18、スプール軸21及びフランジ22、23に滑性を与える方法としては、それらを成形する樹脂に滑剤を添加して成形する方法と、成形品に滑剤を塗布する方法とがある。滑剤としては、シリコンオイル類、オレイン酸アミドやエルカ酸アミド、ビス脂肪酸アミド等の高級脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛等の高級脂肪酸の金属塩、高級アルコールエステル、多価アルコールエステルの脂肪酸エステル等があるが、特に限定されるものではない。

【0356】このようなカートリッジ本体13や蓋部材18に添加されるシリコンオイルとしては、特開昭62-286043号公報、あるいは特開昭62-284355号公報に記載されているジメチルポリシロキサンとカルボキシル変性シリコンオイルが好ましい。

【0357】シリコンオイルの添加量は、0.05重量%~5.0重量%、好ましくは0.1重量%~3.0重量%、特に好ましくは0.2重量%~2.5重量%の間である。0.05重量%以下では、目的の滑性効果が得られないし、添加量が5.0重量%を越えると射出成形機のスクリュウ内で樹脂がスリップを起し、成形サイクルが長くなるばかりでなく、成形品表面にブリードアウトするシリコン量が多くなり、ブリードアウトしたシリコンオイルがカートリッジ本体13内で写真フィルム14に転写し、写真フィルム現像時に現像処理液の写真フィルム14への拡散を妨げる等の写真的悪作用が発生する。また、超音波シールにおいて上ケース11と下ケース12との接着低下が起こる。

【0358】シリコンオイルは、25℃における粘度が1000~100000センチストークス(以下CSと表示)、好ましくは2000~80000CS、特に好ましくは3000~60000CS、最も好ましくは5000~30000CSである。25℃における粘度が1000CS未満では、ブリードアウトが激しく、写真性能に悪影響を及ぼす。100000CSを越える

と、取扱い性が悪く、しかも樹脂との混練性が悪く使用に耐えない。また、シリコンオイルには、上記以外にもフッ素変性シリコンオイル等、各種変性シリコンオイルが市販されているが、その多くは写真フィルムの写真性に悪影響を与えるので、厳選して使用することが重要である。

【0359】なお、上ケース11、及び下ケース12の射出成形条件は、例えば、射出成形サイクルが10秒、金型から射出成形品の取り出し時の温度を50℃とした。もちろん、射出成形条件はこれに限定されるものではない。

【0360】従来の繊維状充填材料を含まない耐衝撃性ポリスチレン樹脂組成物で成形された射出成形品は、表面温度が75℃以上に上昇すると、射出成形品の変形や収納されている写真感光材料の品質が劣化するため、化粧小箱や保護袋に密封しないと実用性に欠けるという問題があった。しかし、上述したような、本発明の熱可塑性樹脂組成物を用いて製造した写真フィルムカートリッジ10は、8000ルクス相当の自然光のもとに1時間放置された後でも、剛性、耐熱性、及び寸法安定性に何ら変化が起きず、カメラ適性に関係する寸法精度や外形の変形や収納されている写真フィルムの品質にも全く影響がなかった。

【0361】次に、写真感光材料用射出成形品の第2の実施例として、上記第1の実施例と同様の構成の写真フィルムカートリッジにおける、上ケース11、及び下ケース12を構成する熱可塑性樹脂組成物の組成を、MFR（メルトフローレート）が5.0g/10分、降伏点での引張強度が285Kg/cm²、アイゾット衝撃強度が6.7Kg・cm/cm、曲げ強度が520Kg/cm²、曲げ弾性率が25100Kg/cm²、ビカット軟化点（5Kg荷重）が95℃、熱変形温度（18.6Kg荷重）が83℃、ロックウェル硬度（Mスケール）が42Mであり、粒子径が1.02μmのブタジエンゴムを5.3重量%含有する、耐衝撃性ポリスチレン樹脂を78.1重量%と、pHが7.7、平均粒子径が21nm、全硫黄含有量が0.4%、粒子のアスペクト比が1.5の二酸化チタン5.0重量%と、粒子のアスペクト比が30（径0.4μm、長さ12μm）のチタン酸カリ繊維を15重量%と、粘度が10000ストークスのジメチルポリシロキサンを1.5重量%と、ステアリン酸カルシウムを0.2重量%と、ステアリン酸亜鉛を0.2重量%とを含有するものとし、さらに、この射出成形品の裏面に、ファーンエスカーボンブラック10重量%を含む塗料を、厚さ1μmになるようにスプレー塗布したものを使用して、写真フィルムカートリッジを製造したが、前記第1の実施例と同様に、8000ルクス相当の自然光のもとに1時間放置された後でも、剛性、耐熱性、及び寸法安定性に何ら変化が起きず、カメラ適性に関係する寸法精度や外形の変形や収納されてい

る写真フィルムの品質にも全く影響がなかった。

【0362】次に、写真感光材料用射出成形品の第3の実施例として、上記第1の実施例と同様の構成の写真フィルムカートリッジにおける、上ケース11、及び下ケース12の表面側の層の熱可塑性樹脂組成物の組成を、MFR（メルトフローレート）が5.0g/10分、降伏点での引張強度が285Kg/cm²、アイゾット衝撃強度が6.7Kg・cm/cm、曲げ強度が520Kg/cm²、曲げ弾性率が25100Kg/cm²、ビカット軟化点（5Kg荷重）が95℃、熱変形温度（18.6Kg荷重）が83℃、ロックウェル硬度（Mスケール）が42Mであり、粒子径が1.02μmのブタジエンゴムを5.3重量%含有する、耐衝撃性ポリスチレン樹脂を78.1重量%と、pHが7.7、平均粒子径が1.2nm、屈折率が2.76、比重が4.2、モース硬度が6.0、全硫黄含有量が0.4%、粒子のアスペクト比が1.5のルチル型二酸化チタン5.0重量%と、粒子のアスペクト比が30（径0.4μm、長さ12μm）のチタン酸カリ繊維を15重量%と、粘度が10000ストークスのジメチルポリシロキサンを1.5重量%と、ステアリン酸カルシウムを0.2重量%と、ステアリン酸亜鉛を0.2重量%とを含有するものとし、上ケース11、及び下ケース12の裏面側の層の熱可塑性樹脂組成物の組成を、MFR（メルトフローレート）が5.0g/10分、降伏点での引張強度が285Kg/cm²、アイゾット衝撃強度が6.7Kg・cm/cm、曲げ強度が520Kg/cm²、曲げ弾性率が25100Kg/cm²、ビカット軟化点（5Kg荷重）が95℃、熱変形温度（18.6Kg荷重）が83℃、ロックウェル硬度（Mスケール）が42Mであり、粒子径が1.02μmのブタジエンゴムを5.3重量%含有する、耐衝撃性ポリスチレン樹脂を82.1重量%と、pHが7.7、平均粒子径が21nm、屈折率が1.61、比重が1.8、モース硬度が2.0、全硫黄含有量が0.4%、粒子のアスペクト比が1.2のファーンエスカーボンブラックを1.0重量%と、粒子のアスペクト比が30（径0.4μm、長さ12μm）のチタン酸カリ繊維を15重量%と、23℃の粘度が10000ストークスのジメチルポリシロキサンを1.5重量%と、ステアリン酸カルシウムを0.2重量%と、ステアリン酸亜鉛を0.2重量%とを含有するもので2色射出成形したものを使用して、写真フィルムカートリッジを製造したが、前記第1、及び第2の実施例と同様に、8000ルクス相当の自然光のもとに1時間放置された後でも、剛性、耐熱性、及び寸法安定性に何ら変化が起きず、カメラ適性に関係する寸法精度や、外形の変形や収納されている写真フィルムの品質にも全く影響がなかった。

【0363】このように、上記1～3の何れの実施例においても、本発明の熱可塑性樹脂組成物を用いてカート

リッジ本体13の上ケース11、及び下ケース12を射出成形することにより、商品価値の高い優れた外観と、耐熱性に優れ、寸法変化が少なく、遮光性を完全に確保でき、写真フィルムに悪影響を与えない写真フィルムカートリッジ10を製造することができる。

【0364】なお、上記実施例で述べたような樹脂組成物以外にも、写真フィルムカートリッジの成形に好適な樹脂の代表例としては、ポリスチレン樹脂、耐衝撃性ポリスチレン樹脂、スチレン-アクリロニトリル共重合体樹脂、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体樹脂、ポリプロピレン樹脂、高密度ポリエチレン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニール樹脂、あるいは、それらの変性樹脂等が好適である。とくに、シングルサイト触媒（代表例はメタロセン触媒）を用いて重合製造した分子量分布が1.1~5.0の高密度ホモポリエチレン樹脂、高密度エチレン- α オレフィン共重合体樹脂、ホモポリプロピレン樹脂、プロピレン- α オレフィン共重合体樹脂、結晶性シンジオタクチックポリスチレン樹脂が好ましく、最も好ましくは結晶性シンジオタクチックポリスチレン樹脂である。

【0365】結晶性シンジオタクチックポリスチレン樹脂は、他の結合様式を持つ重合体樹脂に比較して、極めて結晶性が高く、比重や機械的強度が大きい。本発明においては、特に好ましい射出成形材料として、メルトフローレート（ASTM D1238-88のG条件；温度200℃、ピストン荷重5kgで測定）が1~50g/10分、分子量分布が1.1~1.0の結晶性シンジオタクチックポリスチレン樹脂を重量%以上含有する熱可塑性樹脂組成物を用いることで射出成形性、寸法精度を優れたものとし、耐熱性、耐薬品性、耐摩耗性、及び耐傷性の向上を図るものである。

【0366】また、シンジオタクチックポリスチレン樹脂の中でも、シングルサイト触媒を用いてスチレンモノマーを重合製造してなり、GPC法により測定した融点が220~310℃のものを厳選して用いることで、射出成形品の物理強度を低下させずに耐熱性を向上させることが可能になる。これにより、射出成形品の熱や衝撃による変形が防止され、光カブリ、擦り傷、押し傷、摩耗クズの付着等、写真感光材料の写真性を低下させるような故障の発生を防止できる。

【0367】本発明にいうシンジオタクチックポリスチレン樹脂とは、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体樹脂で、ラセミダイアッドで70%以上、好ましくは80%以上、特に好ましくは85%以上、若しくは、ラセミペンタヘッドで30%以上、好ましくは40%以上、特に好ましくは50%以上の立体規則性を有するスチレン系重合体である。

【0368】具体的には、立体規則性のポリスチレン樹脂、ポリ（アルキルスチレン）樹脂、ポリ（ハロゲン化

スチレン）樹脂、ポリ（ハロゲン化アルキルスチレン）樹脂、ポリ（アルコキシスチレン）樹脂、ポリ（ビニル安息香酸エステル）樹脂、及びこれらの共重合体樹脂、及びこれらの混合物、あるいはこれらの構造単位を含む共重合体樹脂を指す。

【0369】ポリ（アルキルスチレン）樹脂の代表例としては、例えば、ポリ（メチルスチレン）樹脂、ポリ（エチルスチレン）樹脂、ポリ（プロピルスチレン）樹脂、ポリ（ブチルスチレン）樹脂、ポリ（フェニルスチレン）樹脂、ポリ（ビニルスチレン）樹脂等があり、ポリ（ハロゲン化スチレン）樹脂の代表例としては、例えば、ポリ（クロロスチレン）樹脂、ポリ（ブロモスチレン）樹脂、ポリ（フルオロスチレン）樹脂等が挙げられる。

【0370】ポリ（アルコキシスチレン）樹脂の代表例としては、例えば、ポリ（メトキシスチレン）樹脂、ポリ（エトキシスチレン）樹脂等が挙げられる。これらの樹脂の中で、特にポリ（スチレン）樹脂とポリ（メチルスチレン）樹脂が好ましく、ポリ（スチレン）樹脂が最も好ましい。これらのシンジオタクチックポリスチレン樹脂は、上述したホモポリマー以外に、共重合体樹脂であっても良く、耐衝撃強度を必要とする場合は、共重合体樹脂の方が好ましい。

【0371】このような共重合体樹脂のコモノマー成分の代表例としては、上述したスチレン系共重合体樹脂を形成するモノマーの他、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン等のオレフィンモノマー、ブタジエン、イソプレン等のジエンモノマー、環状オレフィンモノマー、環状ジエンモノマーやメタクリル酸メチル、無水マレイン酸、アクリロニトリル等の極性ビニルモノマー等がある。

【0372】これらの内、スチレンを主成分として、これに合成ゴム、アルキルスチレン、水素化ポリスチレン、ハロゲン化ポリスチレンを共重合したものが好ましく、中でも、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、イソブチレンゴム、パラ-メチルスチレン、メタ-メチルスチレン、パラ-ターシャリーブチルスチレン、パラ-クロロスチレン、水素化ポリスチレンがより好ましく、特に好ましいのがブタジエンゴムと、パラ-メチルスチレンと、パラ-ターシャリーブチルスチレンである。

【0373】これらのコモノマーの量は、30モル%以下、好ましくは20モル%以下、より好ましくは15モル%以下、特に好ましくは10モル%以下、最も好ましくは7モル%以下である。コモノマーの量が30モル%を越えると、剛性が不足するだけでなく、写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼす（カブリ増加、感度異常、発色異常等）ようになり、且つ高価になり実用化困難である。

【0374】また、シンジオタクチックポリスチレン樹脂と他の熱可塑性樹脂とをブレンドして使用してもよ

い。好ましいブレント用熱可塑性樹脂成分としては、上述したようなシンジオタクチックポリスチレン樹脂やアタクチック構造を有するポリスチレン樹脂や、一般のホモポリスチレン樹脂、及び従来の耐衝撃性ポリスチレン樹脂、ゴム含有のポリスチレン樹脂、不飽和カルボン酸グラフト変性熱可塑性樹脂、ポリスチレン樹脂系相溶化剤が相溶性の観点から好ましい。

【0375】特に好ましいのが、シンジオタクチック構造を有するポリスチレン樹脂とアタクチック構造を有するポリスチレン樹脂と、非結晶性の従来のポリスチレン樹脂合成ゴム含有の耐衝撃性ポリスチレン樹脂、及び不飽和カルボン酸グラフト変性熱可塑性樹脂である。これらの添加量は50重量%未満、好ましくは40重量%以下、特に好ましくは30重量%以下、最も好ましくは20重量%以下である。シンジオタクチックポリスチレン樹脂の含有量が50重量%以上でないと、耐熱性、耐薬品性、耐摩耗性等の本発明の優れた特徴を有する射出成形品を提供することができなくなる。

【0376】シンジオタクチックポリスチレン樹脂の重量平均分子量は2~100万、好ましくは5~90万、より好ましくは10~80万、特に好ましくは15~70万、最も好ましくは20~60万である。分子量分布(重量平均分子量 $M'w$ /数平均分子量 $M'n$)は、上述したような優れた特性と寸法精度確保のために、1.1~1.10、好ましくは1.3~8、より好ましくは1.5~6、特に好ましくは1.7~5、最も好ましくは1.9~4である。

【0377】このようなシンジオタクチックポリスチレン樹脂は、例えば、チタン化合物及び水とトリアルキルアルミニウムの縮合生成物を触媒として、以下に記載したスチレンモノマーを重合することにより製造することができる。また、チタン化合物及びカチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなる化合物を触媒として重合することにより製造することができる。最も好ましい重合方法としては、重合活性が大きく、その結果、触媒残渣を少なくできるシングルサイト触媒(代表的なものはメタロセン触媒)を用いてスチレンモノマーを重合製造したものである。

【0378】このようなシングルサイト触媒の代表例としては、ビス(シクロペンタジェニル)ジルコニウムクロライド、ビス(シクロペンタジェニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(シクロペンタジェニル)チタニウムジクロライド、ビス(シクロペンタジェニル)ハフニウムジクロライド、ビス(メチルシクロペンタジェニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(メチルシクロペンタジェニル)チタニウムジクロライド、ビス(ブチルシクロペンタジェニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジェニル)ジルコニウムジクロライド、メチレンビス(ブチルシクロペンタジェニル)ジルコニウムジクロライド等が挙げられる。

【0379】スチレンモノマーの製法としては、肉桂酸の分解蒸留法、アセトフェノンの還元脱水法、塩化エチルベンゾールの脱塩酸法、フェニルアルコールの脱水法、エチルベンゾールの合成と脱水素法等があるが、写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼすことが少なく、且つ、安価なのでエチルベンゾールの合成と脱水素法が最も好ましい。この製法はベンゼンとエチレンからエチルベンゾール(エチルベンゼン)を合成し、エチルベンゾールの脱水によりスチレンモノマーを生成後、精製(純度98%以上、不純物としてエチルベンゾールが1%以下含有)して使用する。

【0380】また、射出成形性を低下させることなく、耐熱性が高く、耐摩耗性及び耐傷性に優れた射出成形品を得るためには、射出成形時の樹脂温度及び金型温度を高くすることが好ましい。この点、結晶性シンジオタクチックポリスチレン樹脂は他の樹脂に比較して融点が高く、射出成形時の樹脂温度を高くすることができる。本発明においては、射出成形時の樹脂温度を230~350℃、金型温度を50~200℃とすることで、樹脂の流動性が増して射出成形性が向上するとともに、物理強度が大きくて耐摩耗性及び耐傷性に優れ、しかも耐薬品性と耐熱性に優れた射出成形品を得ることができる。

【0381】更に、射出成形性を向上させ寸法精度を向上させ、写真感光材料の写真性に悪影響を及ぼす触媒残渣を無害化させ、射出成形機のスクリーやシリンダー、及び金型の錆の発生を抑える働きもする。脂肪酸金属塩系滑剤を0.01~10重量%含有させることが本発明においては特に好ましい。

【0382】更にまた、その用途から完全遮光性を確保することが必須とされる射出成形品、例えば、新写真システムであるアドバンスドフォトシステム(APS)等に用いる樹脂製写真フィルムカートリッジや、写真フィルム用スプール、レンズ付きフィルムユニット、インスタントフィルムユニット、シートフィルムパック、シートフィルムホルダー、カメラ等の場合、メルトフローレートが1~50g/10分、分子量分布が1.1~1.10のシンジオタクチックポリスチレン樹脂を50重量%以上、好ましくは65重量%以上、特に好ましくは80重量%以上と、遮光性物質を0.05~40重量%とを少なくとも含有する熱可塑性樹脂組成物を成形材料として用いるとともに、この熱可塑性樹脂組成物中の水分量が0.50重量%以下、好ましくは0.30重量%以下、特に好ましくは0.10重量%以下になるまで乾燥させてから、樹脂温度を230~350℃として射出成形することにより、銀条、発泡、ウエルドライン、ショートショット等の発生を防止し、外觀の良好な射出成形品を得ることができる。

【0383】この場合、熱可塑性樹脂組成物の流動性を向上させ、射出成形性を良好させる働きをする各種滑剤の1種以上を0.01~10重量%含有指せることが好

ましい。樹脂の流動性を向上させ、成形サイクルを短縮させ、物理強度を向上させ、遮光能力を向上させ、射出成形性を向上させる目的の場合には、後述のシリコン系滑剤を含有させることが最も好ましく、写真性の改良、防錆性の向上、遮光性物質の分散性を向上させる目的の場合には、脂肪酸金属塩系滑剤を含有させることが最も好ましい。

【0384】特に寸法精度確保、物理強度確保、超音波溶着適性向上等を考慮した場合には、メルトフローレートが1.0～50g/10分、好ましくは2.0～30g/10分、より好ましくは2.2～20g/10分、特に好ましくは2.5～10g/10分、最も好ましくは2.7～7g/10分の合成ゴムが0.1～15重量%、好ましくは0.2～13重量%、より好ましくは0.3～10重量%、特に好ましくは0.5～8重量%、最も好ましくは0.7～6重量%含まれている耐衝撃性ポリスチレン樹脂である。

【0385】この樹脂のその他の好ましい必要特性は、変形防止の点から曲げ弾性率が15000Kg/cm²以上、好ましくは18000Kg/cm²以上、特に好ましくは20000Kg/cm²、最も好ましくは22000Kg/cm²以上であり、ピカット軟化点(15kg荷重)は80℃以上、好ましくは85℃以上、特に好ましくは90℃以上、最も好ましくは、95℃以上である。

【0386】また、本発明は上述した構成の写真フィルムカートリッジに限るものではなく、他の構成の樹脂製の写真フィルムパトローネや、レンズ付きフィルムユニット、インスタントフィルムユニット、各種ロールフィルム用スプールやカートリッジ、各種シートフィルムバックやシートフィルムバックホルダ、シートフィルムユニット、明室装填用ロール状感光材料マガジン(写真フィルムや印画紙やフルカラー感熱紙等)等にも適用することができる。以下に本発明を適用することが好ましい構成の代表例を記載するが、本発明はこれらに限定されるものではなく、公知のあらゆる構成と組み合わせて用いることができる。

【0387】磁気記録層を担持した写真感光材料(ハロゲン化銀感光材料)は、特開平6-35118号公報、特開平6-17528号公報、発明協会公開技報94-6023等に詳細に記載されているように、予め熱処理したポリエステル層支持体、例えばポリエチレン芳香族ジカルボキシレート系ポリエステル支持体を用いられ、その厚さが50～300μm、好ましくは50～200μm、より好ましくは80～115μm、特に好ましくは85～105μmのものを、40℃以上ガラス転移温度以下の温度で1～1500時間熱処理(アニール)し、特公昭43-2603号公報、特公昭43-2604号公報、特公昭45-3828号公報等に記載の紫外線照射、特公昭48-5043号公報、特開昭51

-131576号公報等に記載のコロナ放電、特公昭35-7578号公報、特公昭46-43480号公報等に記載のグロー放電等で表面処理を施し、米国特許第5,326,689号明細書等に記載の下塗りを行い、必要に応じて米国特許第2,761,791号明細書等に記載された下引き層を設け、特開昭59-23505号公報、特開平4-195726号公報、特開平6-59357号公報等に記載の強磁性体粒子を塗布して構成される。

【0388】なお、上述した磁性層は、特開平4-124642号公報、特開平4-124645号公報等に記載されたストライプ状に形成してもよい。さらに、必要に応じて特開平4-62543号公報等に記載の帯電防止処理を行い、最後にハロゲン化銀乳剤を塗布してもよい。なお、ここで用いるハロゲン化銀乳剤は、特開平4-166932号公報、特開平3-41436号公報、特開平3-41437号公報等に記載のものがよい。

【0389】このような写真感光材料は、特公平4-86817号公報等に記載の製造管理方法で製造し、特公平6-87146号公報等に記載の方法で製造データを記録するのが好ましい。その後、またはその前に、特開平4-125560号公報等に記載されている方法にしたがって従来の135サイズフィルムよりも細幅の帯状にカットし、一方の側縁に従来よりも小さく規定された露光画面の各々に対応させて2個ずつのパーフォレーションを穿孔する。

【0390】このようにして出来た写真フィルムは、特開平4-157459号公報等に記載のカートリッジ包装体(パトローネ本体)や、特開平5-210202号公報の実施例の図9記載のカートリッジ、または米国特許第4,221,479号明細書等のパトローネ本体や、米国特許第4,834,306号明細書、米国特許第4,834,366号明細書、米国特許第5,226,613号明細書、米国特許第4,846,418号明細書等に記載のカートリッジに入れて使用する。

【0391】ここで用いるカートリッジまたはパトローネ本体としては、米国特許第4,848,693号明細書、米国特許第5,317,355号明細書等に記載されているように、写真フィルムの先端部までも完全に収納できるものが遮光性確保の観点から好ましい。さらには、米国特許第5,296,886号明細書等に記載されているようにロック機構をもったものや、米国特許第5,347,334号明細書等に記載されているように使用状態が表示されるもの、あるいは二重露光防止機能を有するものが好ましい。また特開平6-85128号公報等に記載されているように、単に写真フィルムをカートリッジに差し込むだけで容易に写真フィルムが装着されるものを用いてもよい。

【0392】こうして作成された写真フィルムカートリッジは、以下に述べるカメラや現像機、ラボ機器を用い

て合目的に撮影、現像処理、色々な写真の楽しみ方に使用できる。例えば、特開平6-8886号、特開平6-99908号公報に記載の簡易装填式のカメラや、特開平6-57398号、特開平6-101135号公報に記載の自動巻き上げ式のカメラや、特開平6-205690号公報に記載の、撮影途中で写真フィルムカートリッジを取り出して、他の写真フィルムカートリッジと交換が可能なカメラや、特開平5-293138号、特開平5-283382号公報に記載の撮影時の情報、例えば、パノラマ撮影、ハイビジョン撮影、通常撮影（プリントアスペクト比の選択の出来る磁気記録可能）をフィルムに磁気記録できるカメラや、特開平6-101194号公報に記載の二重露光防止機能を有するカメラや、特開平5-150577号公報に記載のフィルム等の使用状態表示機能の付いたカメラなどを用いるとフィルムカートリッジ（パトローネ）の機能を充分発揮できる。

【0393】この様にして撮影されたフィルムは、特開平6-222514号、特開平6-222545号公報に記載の自動現像機で処理するか、処理の前、または最中または後で、特開平6-95265号、特開平4-123054号公報に記載のアスペクト比の選択機能を利用してよい。現像処理を行う際に、シネ型現像であれば、特開平5-119461号公報に記載の方法でスプライスして処理する。また、現像処理する際、または後、特開平6-148805号公報に記載のアタッチ、デタッチ処理を行う。

【0394】こうした処理を行った後で、特開平2-184835号、特開平4-186335号、特開平6-79968号公報に記載の各々の方法で、カラーペーパーへのバックプリント、フロントプリントを経てフィルム情報をプリントへ変換してもよい。更には、特開平5-11353号、特開平5-232594号公報に記載のインデックスプリント及び返却カートリッジと共に顧客に返却してもよい。これらの写真フィルムカートリッジは、特開平5-327194号、特開平6-9063号に記載の画像入力装置を用いた楽しみ方もできる。

【0395】次に、本発明の写真感光材料用射出成形品の第4の実施例として、シート状写真フィルムを複数枚収納したフィルムパックを取り上げる。図4は、明室装填用のシート状写真フィルムを複数枚遮光時に収納したフィルムパック及びそれに用いるフィルムパックホルダの分解斜視図である。フィルムパック70は、シース71aにシートフィルム71bを収納したシートフィルムユニット71を樹脂製のバック本体72に複数枚重ねて収納したもので、カメラに取り付けられるフィルムパックホルダ75に装填して用いられる。

【0396】バック本体72には、最上層に積層されたシートフィルム71bに露光を与えるための開口72aが形成されており、内部に開口72aを開閉する引蓋76が設けられている。またバック本体72内には、シ-

ートフィルムユニット71を背面側から開口72aに向けて押圧するバネ部材（図示せず）が設けられている。

【0397】フィルムパック70をフィルムパックホルダ75に装填し、フィルムパックホルダ75の蓋77を閉じると、バック本体72の開口72aが蓋77に形成された露光開口77aから露呈する。フィルムパック70の引蓋76を所定位置まで引くと、最上層のシートフィルムユニット71が開口72aから押し出され、蓋77の露光開口77aを塞ぐ露光位置に移動する。

【0398】そして引蓋76を元の位置に戻すと、引蓋76は最上層のシートフィルムユニット71と次のシートフィルムユニットとの間に挿入される。この後、撮影操作を行ってから引蓋76を引くと、フィルムパックホルダ75の内側に設けられた中枠78がバック本体72を保持した状態で引き出される。このとき、露光済みのシートフィルムユニット71は露光位置に停止したままであるから、バック本体72が引き出されると、この露光済みシートフィルムユニット71が蓋77の内壁に設けられた4個の板バネ79によってフィルムパックホルダ75の背面内壁に向かって押しつけられる。

【0399】続いて引蓋76を元の位置に押し戻すと、中枠78とともにバック本体72がフィルムパックホルダ75内の元の位置に戻る。このとき露光済みのシートフィルムユニット71が、バック本体74の移動方向に対して下側の側壁に形成された開口72bからバック本体72内に入り込み、積層されたシートフィルムユニット71の最下層に収納される。以上の操作を繰り返すことにより、バック本体72に収納されている全てのシートフィルムユニット71を連続的に撮影することができる。

【0400】以上のような構成のフィルムパック70のバック本体72、及び引蓋76は、それぞれ遮光性を有する熱可塑性樹脂組成物の射出成形により製造される。このバック本体72、及び引蓋76を構成する樹脂材料は、MFR（メルトフローレート）が40g/10分、密度が0.91g/cm³のアロピレン-エチレン-ランダム共重合体樹脂（エチレン含有量5重量%）を55重量%と、MFR（メルトフローレート）が2.1g/10分、密度が0.89g/cm³のエチレン-ブチン-1共重合体樹脂を19重量%と、pHが7.7、平均粒子径が21nm、吸油量が85ml/100g、揮発成分が0.8重量%、全硫黄含有量が0.4%、粒子のアスペクト比が1.2のファーンエスカーボンブラック（三菱化学株式会社製）を0.6重量%と、粒子のアスペクト比が33（径0.3μm、長さ10μm）のチタン酸カリ繊維を15重量%と、オレイン酸アミドを0.1重量%と、テトラキス〔メチレン-3（3,5-ジエトキシベンチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタンを0.1重量%と、1,3,2,4, -ジベンジリデンソルビトールを0.1重量%と、ステアリン

酸カルシウムを0.1重量%と、MFR（メルトフローレート）が6.5g/10分、密度が0.932g/cm³のエチレン-アクリル酸共重合体樹脂を10重量%とからなる熱可塑性樹脂組成物により形成されている。

【0401】なお、射出成形条件は、樹脂温度が250℃、金型からの射出成形品の取り出し温度は40℃、成形サイクルは、バック本体72が15秒、引蓋76は17秒とした。

【0402】このような熱可塑性樹脂組成物を用いて製造したフィルムバック70は、80000ルクス相当の自然光のもとに1時間放置された後でも、剛性、耐熱性、及び寸法安定性に何ら変化が起きず、外形の変形や収納されているシートフィルム71bの品質にも全く影響がなかった。

【0403】次に、写真感光材料用射出成形品の第5の実施例として、上記第4の実施例と同様の構成のフィルムバック70における、フィルムバックホルダ75、及び蓋77を構成する熱可塑性樹脂組成物の組成を、ナイロン6, 6樹脂を57.1重量%と、酸変性エチレン-プロピレンエラストマーを10重量%と、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランで表面処理を行った、粒子のアスペクト比が250（径2 μ m、長さ500 μ m）のガラス繊維を30重量%と、pHが7.7、平均粒子径が21 μ m、全硫黄含有量が0.4%、粒子のアスペクト比が1.2のファーンエスカーボンブラックを1.0重量%と、粘度が10000ストークスのジメチルポリシロキサンを1.5重量%と、ステアリン酸カルシウムを0.2重量%と、ステアリン酸亜鉛を0.2重量%とを含む熱可塑性樹脂組成物を用いて射出により成形した。

【0404】なお、バック本体72、及び引蓋76は、上記実施例4と同様の成分を含む熱可塑性樹脂組成物の射出成形により成形した。また、射出成形条件は、樹脂温度が280℃、金型からの射出成形品の取り出し温度は60℃、成形サイクルは30秒とした。

【0405】このような熱可塑性樹脂組成物を用いて製造した、第5の実施例におけるフィルムバック70も、前記第4の実施例と同様に、80000ルクス相当の自然光のもとに1時間放置された後でも、剛性、耐熱性、及び寸法安定性に何ら変化が起きず、外形の変形や収納されているシートフィルム71bの品質にも全く影響がなかった。

【0406】次に、写真感光材料用射出成形品の第6の実施例として、上記第4の実施例と同様の構成のフィルムバック70における、引蓋76を構成する熱可塑性樹脂組成物の組成を、ホリカーボネート樹脂を57.1重量%と、酸変性エチレン-プロピレンエラストマーを10重量%と、粒子のアスペクト比が50（径0.1 μ m、長さ5 μ m）の炭化珪素ウィスカーを30重量%と、pHが7.7、平均粒子径が21nm、全硫黄含有量が0.4%、粒子のアスペクト比が1.2のファーン

エスカーボンブラックを1.0重量%と、粘度が10000ストークスのジメチルポリシロキサンを1.5重量%と、ステアリン酸カルシウムを0.2重量%と、ステアリン酸亜鉛を0.2重量%とを含む熱可塑性樹脂組成物により成形した。

【0407】このような熱可塑性樹脂組成物を用いて製造した、第6の実施例におけるフィルムバック70も、前記第4の実施例と同様に、80000ルクス相当の自然光のもとに1時間放置された後でも、剛性、耐熱性、及び寸法安定性に何ら変化が起きず、外形の変形や収納されているシートフィルム71bの品質にも全く影響がなかった。

【0408】このように、上記4～6の、何れの実施例においても、本発明の熱可塑性樹脂組成物を用いてフィルムバック70における、バック本体72、フィルムバックホルダ75、引蓋76、及び蓋77を射出成形することにより、商品価値の高い優れた外観と、耐熱性に優れて寸法変化が少なく、遮光性を完全に確保でき、シートフィルムに悪影響を与えることがないフィルムバック70を製造することができる。

【0409】さらに、本発明の好ましい実施形態としては、以下のものがある。

- ① 前記熱可塑性樹脂組成物は、熱劣化防止物質を含有することを特徴とする請求項1ないし5いずれか記載の写真感光材料用射出成形品。
- ② 前記熱可塑性樹脂組成物は、脂肪酸金属塩を含有することを特徴とする請求項1ないし5いずれか記載の写真感光材料用射出成形品。
- ③ 前記熱可塑性樹脂はエンジニアリングプラスチックであることを特徴とする請求項1ないし5いずれか記載の写真感光材料用射出成形品。
- ④ 前記熱可塑性樹脂はポリオレフィン樹脂であることを特徴とする請求項1ないし5いずれか記載の写真感光材料用射出成形品。
- ⑤ 前記熱可塑性樹脂はスチレン系樹脂であることを特徴とする請求項1ないし5いずれか記載の写真感光材料用射出成形品。

【0410】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明の写真感光材料用射出成形品においては、熱可塑性樹脂100重量部と、粒子のアスペクト比が3以下の粉末状遮光性物質を0.1～40重量部と、粒子のアスペクト比が5以上の繊維状充填材1～50重量部とを必須成分とする熱可塑性樹脂組成物を用いて射出成形したので、商品価値の高い優れた外観と、耐熱性に優れ、寸法変化が少なく、遮光性を完全に確保でき、写真フィルムに悪影響を与えることがない写真感光材料用射出成形品を提供することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に係わる写真感光材料用射出

形品としての写真フィルムカートリッジを示す外観斜視図である。

【図2】本発明の実施例に係わる写真感光材料用射出成形品としての写真フィルムカートリッジを示す分解斜視図である。

【図3】図1の写真フィルムカートリッジにおける、スパール付近を示す説明図である。

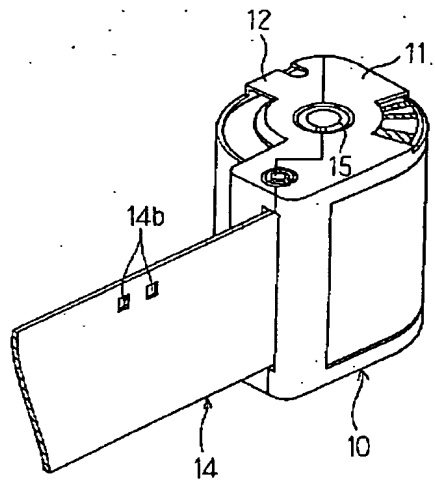
【図4】本発明の実施例に係わる写真感光材料用射出成形品としてのフィルムバック及びフィルムバックホルダ

の斜視図である。

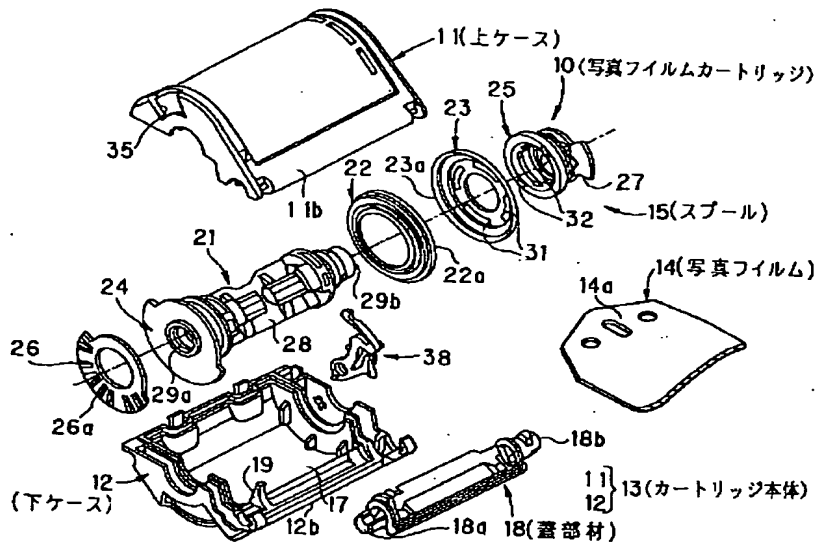
【符号の説明】

- 10 写真フィルムカートリッジ
- 11 上ケース
- 12 下ケース
- 14 写真フィルム
- 15 スプール
- 23 フランジ

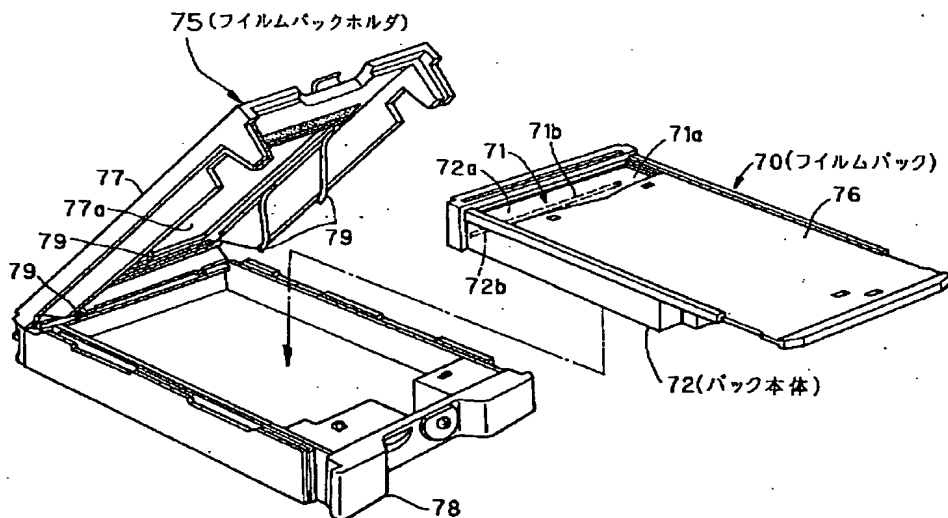
【図1】



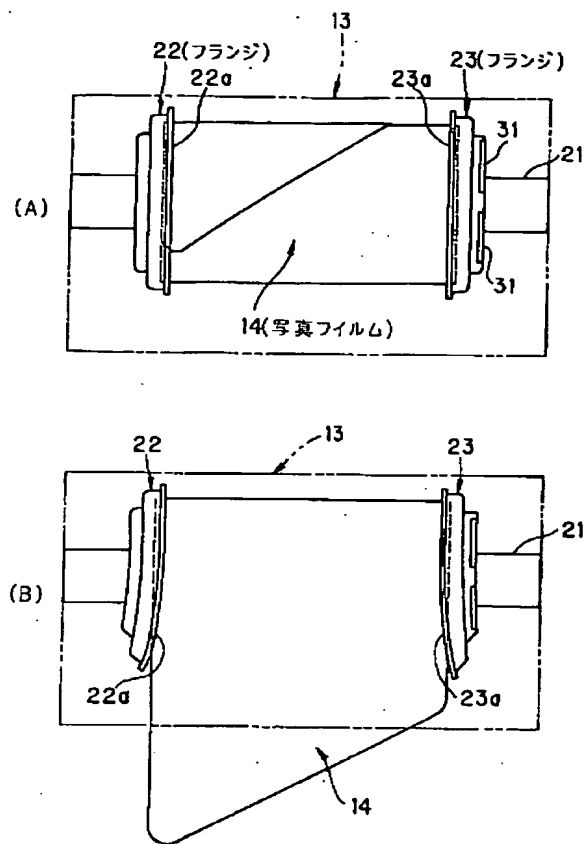
【図2】



【図4】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

G03C 3/00

B29C 45/00

C08L 101/00

識別記号

590

FI

G03C 3/00

B29C 45/00

C08L 101/00

590H